

Synthese und Reaktionen von Cyclopenta[*c*]1,2-diazepinen und Cyclopenta[*d*]1,2-diazepinen

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Thorsten Hofmann
aus Offenbach am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Neunhoeffter
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.-J. Lindner
Tag der Einreichung:	31.08.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	17.12.2001

Darmstadt 2001

D17

Für meine Eltern
und
Großeltern

*„Was wir wissen, ist ein Tropfen,
was wir nicht wissen, ist ein Ozean.“*

Sir Isaac Newton

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Neunhoeffler im Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit vom Mai 1997 bis August 2001 angefertigt.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Neunhoeffler möchte ich für die wertvollen wissenschaftlichen Anregungen, die stete Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit danken.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die stete Hilfsbereitschaft und das freundliche Arbeitsklima.

Frau M. Perticaro, Frau Dipl.-Ing. K. Tappe, Herrn Dipl.-Ing. M. Dröschner, Herrn A. Hirsch möchte ich für ihr Interesse an dieser Arbeit danken.

Frau K. Jungk und Herrn K.-O. Runzheimer gilt mein Dank für die schnelle Anfertigung der NMR-Spektren. Besonders bin ich Herrn Dr. S. Braun für die freundliche Diskussionsbereitschaft bei der zeitintensiven Auswertung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

Ferner möchte ich Frau R. Lewerenz für die Durchführung der Elementaranalysen sowie Herrn Prof. Dr. H.-J. Lindner und Frau S. Foro für die Anfertigung der Röntgenstrukturen danken.

Für die sorgfältige Aufnahme der Massenspektren gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. J. J. Veith, Herrn M. Fischer und Frau A. Büttgen.

Erläuterungen

Im Text hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate. Die im Text hinter die Verbindungsnamen in runde Klammern gesetzten fettgedruckten Zahlen bezeichnen die zugehörigen Strukturformeln und werden auch anstelle der Verbindungsnamen im Text verwendet.

Bei Abbildungen von Verbindungen, die im tautomeren Gleichgewicht vorliegen, wird der Übersichtlichkeit wegen nur eines der möglichen Tautomeren dargestellt. Ebenso wird bei Abbildungen von Verbindungen, die als Racemate vorliegen, nur eines der beiden möglichen Enantiomere dargestellt.

Bei der Namensgebung von Verbindungen, die ein chirales Kohlenstoffatom enthalten und die als Enantiomerenpaar vorliegen, wird zur Vereinfachung auf die stereochemischen Bezeichnungen verzichtet.

In der Arbeit werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

Abb.	Abbildung	Et	Ethyl
absol.	absolut	FD	Felddesorption
AIBN	Azobisisobutyronitril	gef.	gefunden
Äq.	Äquivalent	HRMS	Hochaufgelöstes
Ar	Aryl		Massenspektrum
ber.	berechnet	IR	Infrarot
Bn	Benzyl	L	Länge
D	Durchmesser	LDA	Lithiumdiisopropylamid
DBU	1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en	Lit.	Literatur
DC	Dünnschichtchromatographie	Me	Methyl
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- 1,4-benzochinon	MS	Massenspektrum
		NBS	N-Bromsuccinimid
dest.	destilliert	n-BuLi	n-Butyllithium
DMSO	Dimethylsulfoxid	NMR	Kernmagnetische
EI	Elektronenstoßionisierung		Resonanz
Essigester	Essigsäureethylester	Ph	Phenyl

R	Aryl- oder Alkylrest	Tab.	Tabelle
R _f	Retentionsfaktor	THF	Tetrahydrofuran
s.	siehe	Tol	Tolyl
S.	Seite	Tos	Tosyl
SC	Säulenchromatographie	Vers.	Versuch
Schmp.	Schmelzpunkt	vgl.	vergleiche
Sdp.	Siedepunkt	Zers.	Zersetzung

Bei der Beschreibung der Kernmagnetischen Resonanz- (NMR-) Spektren finden die folgenden Abkürzungen Verwendung:

bs	breites Singulett
Chem. Versch.	Chemische Verschiebung
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i> (Korrelationsspektroskopie)
d	Dublett
dd	doppeltes Dublett
ddd	doppeltes doppeltes Dublett
dq	doppeltes Quartett
dt	doppeltes Triplet
Int.	Intensität
Koppl.konst.	Kopplungskonstante
LR	<i>Long Range</i>
m _c	zentriertes Multiplett
Mult.	Multiplizität
NOE	<i>Nuclear Overhauser Enhancement</i> (Kern-Overhauser-Effekt)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy</i> (Kern-Overhauser- und Austauschspektroskopie)
q	Quartett
quint.	Quintett
s	Singulett
t	Triplet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung und Problemstellung.....	1
2 Ergebnisse und Diskussion	12
2.1 Versuche zur Synthese eines 5,6-Diazaazulens mit Dehydrierung.....	12
2.1.1 Synthesekonzept	12
2.1.2 Darstellung von <i>cis</i> -5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl- cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (50b).....	16
2.1.3 Versuche zur Dehydrierung von <i>cis</i> -5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl- cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (50b).....	27
2.1.3.1 Umsetzung von 50b mit Chloranil (57).....	28
2.1.3.2 Umsetzungen von 50b mit DDQ (58), NBS und Brom.....	37
2.1.3.3 Versuche zur Dehydrierung von 50b mit Schwefel sowie mit Palladium/Aktivkohle	41
2.1.4 Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepins (73)..	43
2.1.5 Umsetzungen des Alkohols 75 mit Isocyanaten und Isothiocyanaten	58
2.1.6 Reaktionen des Tetrahydro-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepins 73	61
2.2 Versuche zur Synthese von 5,6-Diazaazulenen ohne Dehydrierung	73
2.2.1 Synthesekonzept	73
2.2.2 Cycloadditionen der 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazine 19a,b mit dem Fulvenketenacetal 35	78
2.2.3 Cycloaddition von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (19c) mit dem Fulvenketenacetal 35	86
2.2.4 Cycloaddition von 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (19d) mit dem Fulvenketenacetal 35	93
2.2.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Cycloadditionen	97

	Seite
2.3 Versuche zur Synthese von 4,5-Diazaazulenen.....	98
2.3.1 Synthesekonzept	98
2.3.2 Synthese von 1,5-Diketonen.....	100
2.3.2.1 Versuche zur Darstellung von 3-Benzoyl-2-(cyclopentanon-2-yl)- propionsäure (127).....	100
2.3.2.2 Synthese der 1,5-Diketone 130-133	102
2.3.3 Umsetzungen der 1,5-Diketone 130-132 mit Hydrazinen.....	103
2.3.3.1 Versuche zur Synthese von 4,5,5a,6,7,8,-Hexahydro-3-phenyl- cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepin (123).....	104
2.3.3.2 Umsetzungen der 1,5-Diketone 131 und 132 mit Hydrazin.....	113
2.3.3.3 Synthese eines Cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepins	114
2.3.3.4 Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (130) mit Methylhydrazin.....	117
2.3.3.5 Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (130) mit Phenylhydrazin	119
2.3.4 Reaktionen von semicyclischen 1,5-Diketonen mit verschiedenen Phenylhydrazinen	125
2.3.4.1 Reaktionen der 1,5-Diketone 132 und 133 mit Phenylhydrazin (150a).....	129
2.3.4.2 Reaktionen der 1,5-Diketone 130 und 131 mit den Phenylhydrazinen 150	132
2.3.4.2.1 Die Cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepine 171	134
2.3.4.2.2 Das 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5 <i>H</i> -[1]pyrindin (146b).....	137
2.3.4.2.3 Die α -Carboline 151	138
2.3.4.2.4 Reaktion des 1,5-Diketons 131 mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (150e)	139
2.3.4.3 Reaktionsmechanismus der Umsetzungen der 1,5-Diketone 130 und 131 mit den substituierten Hydrazinen 150	142
2.3.5 Versuche zur oxidativen Dehydrierung der 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepine 171	145

3	Zusammenfassung	146
4	Experimenteller Teil	157
1.	Cyclopent-1-enyl-phenyl-ke-ton (52).....	159
2.	Synthese von <i>trans</i> -2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (51b) mit Titan-tetrachlorid	160
3.	Synthese von <i>trans</i> -2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (51b) mit Zinkchlorid	161
4.	<i>cis</i> -5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (50b)....	162
5.	5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin- 8a-hydroperoxid (62).....	163
6.	Umsetzung von <i>cis</i> -5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl- cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (50b) mit DDQ.....	164
7.	Umsetzung von <i>cis</i> -5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl- cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (50b) mit Brom	165
8.	Umsetzung von <i>cis</i> -5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl- cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (50b) mit NBS.....	165
9.	Umsetzung von <i>cis</i> -5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl- cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (50b) mit Schwefel	166
10.	6,7-Dihydro-1,3-diphenyl-5 <i>H</i> -[2]pyrindin (71).....	166
11.	5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin-8a-ol (75) durch Reduktion von 62 mit Kaliumiodid	167
12.	5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin-8a-ol (75) durch Reduktion von 62 mit Natriumsulfit.....	168
13.	Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-8a-ol (75) mit Essigsäure	168
14.	5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (73).....	169

	Seite
15.	Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-8a-ol (75) mit Natriumhydrid 170
16.	Synthese von 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin (73) mit DBU und Methyljodid in Schwefelkohlenstoff..... 170
17.	Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-8a-ol (75) mit LDA, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid 171
18.	Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-8a-ol (75) mit n-BuLi..... 171
19.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung des 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin-8a-ols (75) mit Schwefelkohlenstoff oder Iso- bzw. Isothiocyanaten 173
19a.	3a,6-Diphenyl-4,7,7a,8,9,10-hexahydro-3a <i>H</i> -cyclopenta[<i>d</i>] 1,3-oxathio[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-thion (81) 174
19b.	3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>] 1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-on (83a) 175
19c.	3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>] 1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-thion (83b)..... 176
19d.	3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>] 1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-on (83c) 177
19e.	3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>] 1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-thion (83d)..... 178
20.	Umsetzung von 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin (73) mit Trityliumtetrafluoroborat..... 179
21.	7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>]1,2-diazepin-6(5 <i>H</i>)-on (85) 179
22.	Umsetzung von 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-6(5 <i>H</i>)-on (85) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat..... 180
23.	Umsetzung von 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-6(5 <i>H</i>)-on (85) mit Selendioxid..... 180

24.	7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-6(5 <i>H</i>)-on (91).....	181
25.	Umsetzung von 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenyl-cyclopenta[<i>d</i>] 1,2-diazepin-6(5 <i>H</i>)-on (91) mit Wasserstoffperoxid.....	182
26.	3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (19a).....	182
27.	3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (19b)	182
28.	3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (19c).....	183
29.	3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (19d)	183
30.	2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (35).....	183
31.	2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (103a).....	184
32.	2-[Bis(3,6-di(4-tolyl)-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (103b)	185
33.	Umsetzung von 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-terazin (19b) mit 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (35) bei Raumtemperatur	186
34.	Cycloaddition von 35 mit 19a unter Zugabe von Braunstein.....	186
35.	Cycloaddition von 35 mit 19a unter Zugabe von Quecksilber-(II)-oxid	187
36.	Cycloaddition von 35 mit der doppelten Molmenge an 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (19a).....	187
37.	Cycloaddition von 35 mit der doppelten Molmenge an 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-terazin (19b)	188
38.	3,6-Diphenylpyridazin-4-yl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (108) und 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (109)....	189
39.	2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-chlorethyl)-ester (110).....	191
40.	2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (109)....	192
41.	<i>cis</i> -1,4-Bis(trifluormethyl)-4a,7a-dihydro-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)- 5 <i>H</i> -cyclopenta[<i>d</i>]pyridazin (111).....	192
42.	1,4-Bis(trifluormethyl)-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)- 5 <i>H</i> -cyclopenta[<i>d</i>]pyridazin (112).....	193
43.	5,8-Bis(trifluormethyl)-6,7-diaza-tricyclo[6.1.0.0 ^{4,9}]nona-2,5-dien- 3-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (113).....	194

	Seite
44. Synthese von 1,4-Bis(methylthio)-3(2) <i>H</i> -cyclopenta[<i>d</i>]pyridazin-5-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (116).....	195
45. 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (130) und 2,5-Bis(3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (135)	196
46. 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (131).....	197
47. 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (132).....	198
48. 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (133).....	199
49. 6,14-Diphenyl-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[<i>a,h</i>]cyclotetradecen (137)	200
50. 6,14-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[<i>a,h</i>]cyclotetradecen (139)	201
51. 7,16-Diphenyl-1,2,3,4,8,9,9a,10,11,12,13,17,18,18a-tetradecahydro-5,6,14,15-tetraaza-dibenzo[<i>a,h</i>]cyclotetradecen (140)	202
52. 4,5,5a,6,7,8-Hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepin-5a-hydroperoxid (141).....	203
53. 6,7-Dihydro-2-phenyl-5 <i>H</i> -[1]pyrindin (146a)	204
54. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der 1,5-Diketone 130 und 131 mit den Phenylhydrazinen 150	204
54a. 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151a)	205
54b. 3,4-Dihydro-6-methoxy-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151b).....	206
54c. 6-Chlor-3,4-dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151c) und 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepin (171a)	206
54d. 3,4-Dihydro-6-nitro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151d) und 6,7-Dihydro-2-phenyl-5 <i>H</i> -[1]pyrindin (146a)	208
54e. 3,4-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (151e) und 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepin (171b)	209

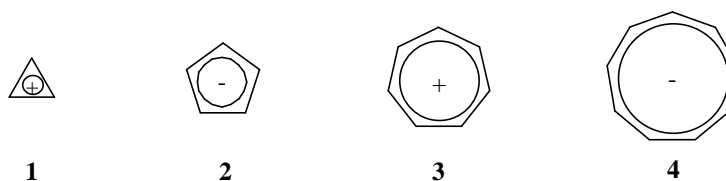
54f.	3,4-Dihydro-6-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (151f)..	210
54g.	6-Chlor-3,4-dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (151g) und 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)- cyclopenta[<i>c</i>]1,2-diazepin (171c).....	211
54h.	6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5 <i>H</i> -[1]pyrindin (146b).....	212
55.	6-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydro-1 <i>H</i> -pyrido[3,2,1- <i>j,k</i>]carbazol (167)	213
56.	2-(3-Phenylhydrazono-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (170).....	214
57.	3-[2-(2,4-Diphenylhydrazono)cyclopentyl]-1-(4-methoxyphenyl)-prona-1-on (173) und 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5 <i>H</i> -[1]pyrindin (146b)	215
5	Literaturverzeichnis	217
	Anhang 1: Infrarotspektren.....	226
	Anhang 2: Röntgenstrukturanalysen.....	242

1 Einleitung und Problemstellung

Der Begriff der Aromatizität unterlag in den letzten Jahrzehnten einer Vielzahl von Bedeutungswandlungen und Erweiterungen. Lässt man die historische Entwicklung Revue passieren, dann diente der Ausdruck „aromatisch“ zur Kennzeichnung ganz unterschiedlicher Eigenschaften. Beginnend damit, dass der angenehme Geruch mancher Benzolabkömmlinge bei der Begriffsbildung Pate stand, wurden zur Unterscheidung von aromatischen und nicht aromatischen Verbindungen auch das chemische Reaktionsverhalten - Substitution statt Addition - oder physikalische Eigenschaften herangezogen. Die Definition musste dem Kenntnisstand der jeweiligen Epoche parallel zur Fortentwicklung unseres Wissens immer wieder angepasst oder revidiert werden^[1].

Die von E. Hückel^[2] eingeführte theoretische Betrachtungsweise monocyclischer π -Elektronensysteme mit $(4n+2)$ π -Elektronen erwies sich in diesem Zusammenhang als besonders fruchtbar. Nach der von ihm entwickelten Molekülorbitaltheorie (HMO-Theorie)^[3] erfahren monocyclisch konjugierte planare Systeme mit $(4n+2)$ π -Elektronen, im Gegensatz zu jenen mit $4n$ π -Elektronen, eine Stabilisierung des Grundzustandes durch Elektronendelokalisierung. Dagegen bewirkt eine π -Elektronendelokalisierung bei $4n$ π -Systemen nach Berechnungen von M.J.S. Dewar^[4] und R. Breslow^[5] eine Energieanhebung und somit eine Destabilisierung gegenüber den entsprechenden offenkettigen Verbindungen.

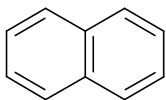
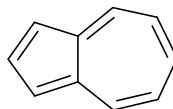
Die Voraussage E. Hückels, wonach sich aromatische Verbindungen durch thermodynamische Stabilität auszeichnen, wurde durch die Synthese zahlreicher π -Elektronensysteme, wie des Cyclopropenylumions (**1**)^[6], des Cyclopentadienidions (**2**)^[7], des Tropyliumions (**3**)^[8], des Cyclononatetraenidions (**4**)^[9] sowie zahlreicher Annulene^[10] eindrucksvoll bestätigt.



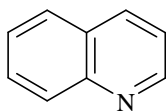
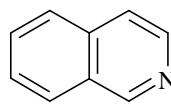
Während das HMO-Näherungsverfahren^[3] auch bei bi- und polycyclischen benzoiden π -Elektronensystemen meist gute Ergebnisse liefert, ist eine Übertragung auf nichtbenzoide konjugierte bi- und polycyclische Verbindungen nur noch mit Einschränkungen möglich^[3-5,11].

Die quantenmechanisch begründete Unterteilung in alternierende und nicht-alternierende konjugierte π -Elektronensysteme erwies sich dabei als ein nützliches Ordnungsprinzip, um Beziehungen zwischen Struktur und Eigenschaften solcher π -Elektronensysteme herzustellen^[12].

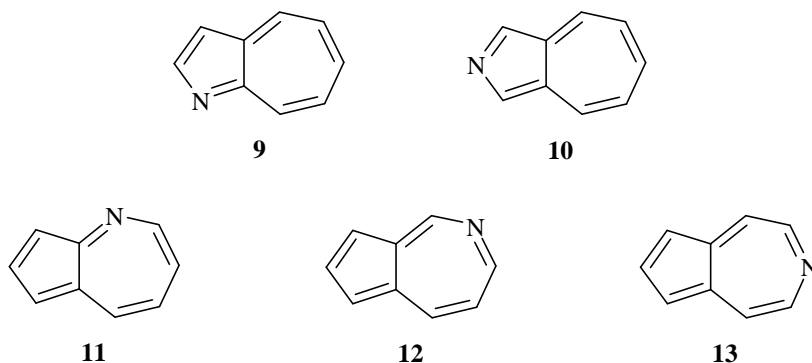
Im Naphthalin (**5**), als alternierendem 10 π -Elektronensystem, kommt im elektronischen Grundzustand allen Kohlenstoffatomen eine nahezu gleiche Ladungsdichte zu. Es zeigt kein Dipolmoment, sowie geringe Reaktivität gegenüber nucleophilen und elektrophilen Agenzien. Dagegen bewirken bei dem nicht-alternierenden Azulen (**6**) die erheblichen Unterschiede der Elektronendichten an den einzelnen Zentren ein Dipolmoment von 1.0 Debye^[13], sowie erhöhte chemische Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen.

**5****6**

Beim Übergang von den carbocyclischen Systemen zu den korrespondierenden Heterocyclen verstärken sich die Unterschiede zwischen alternierenden und nicht-alternierenden π -Elektronensystemen. So dokumentieren zum Beispiel Chinolin (**7**) und Isochinolin (**8**), als Azaanaloge des Naphthalins (**5**), ihre nahe Verwandtschaft zu dem carbocyclischen Grundkörper durch ähnliche Elektronenspektren, vergleichbare Delokalisierungsenergien und entsprechende thermodynamische Stabilitäten^[14].

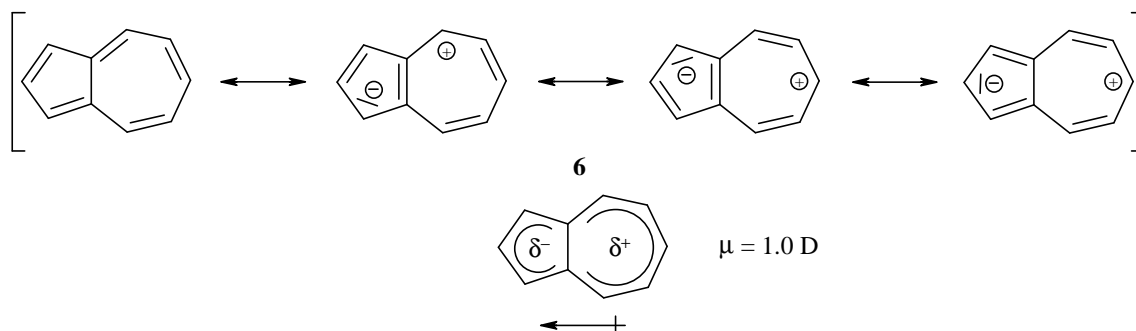
**7****8**

Ersetzt man hingegen im Azulen (**6**) eine Methineinheit durch ein Stickstoffatom, so gelangt man zu fünf isomeren Azaazulenen. Die Synthese der Grundkörper gelang bisher beim 1-Azaazulen (**9**)^[15], 4-Azaazulen (**11**)^[16], 5-Azaazulen (**12**)^[17] und 6-Azaazulen (**13**)^[18]. Von dem 2-Azaazulen (**10**) sind bisher nur Derivate bekannt^[19].



Die Azaazulene weisen gegenüber dem carbocyclischen Analogon, dem Azulen (**6**), teilweise deutliche Änderungen in thermodynamischer Stabilität, Reaktivität und spektralem Verhalten auf, was in starkem Maße von der Position des Stickstoffatoms im Perimeter bestimmt wird^[14].

Wie aus den dipolaren Grenzstrukturen des Azulens (**6**) in Schema 1 hervorgeht, sollte ein Stickstoffatom in Positionen, in denen es Träger einer Formalladung werden kann, die Elektronendichteverteilung erheblich verändern. Bei der Substitution einer Methineinheit des Fünfrings gegen ein Stickstoffatom wird der dipolare Charakter des Azulens (**6**) verstärkt, wohingegen der Austausch im Siebenring dem dipolaren Charakter entgegenwirkt^[14, 20].

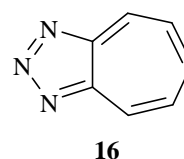
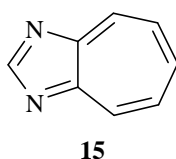
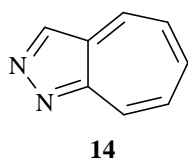


Schema 1: Dipolare Grenzstrukturen des Azulens (**6**).

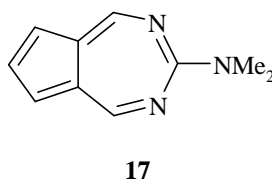
Bei den zahlreichen Versuchen zur Darstellung von Azaazulen konnte festgestellt werden, dass Systeme mit Stickstoffatomen im Siebenring reaktiver sind, als solche mit Stickstoff im Fünfring. Besondere Schwierigkeiten bereiten weiterhin Systeme mit benachbarten Stickstoffatomen, insbesondere im siebengliedrigen Ring^[18,21].

W. Treibs und T. Nozoe entwickelten zahlreiche Synthesestrategien zur Darstellung von Diazaazulen mit zwei Stickstoffatomen im Fünfring des Azulens (**6**). So konnte schon 1954 von T. Nozoe^[22] das 1,3-Diazaazulen (**15**) dargestellt werden. Ein Jahr darauf berichtete W. Treibs^[23] über die Darstellung des 1,2-Diazaazulens (**14**) und des 1,2,3-Triazaazulens (**16**). Die Existenz dieser beiden Azaazulen-Grundkörper wird allerdings bis heute bezweifelt und bedarf einer Bestätigung^[21].

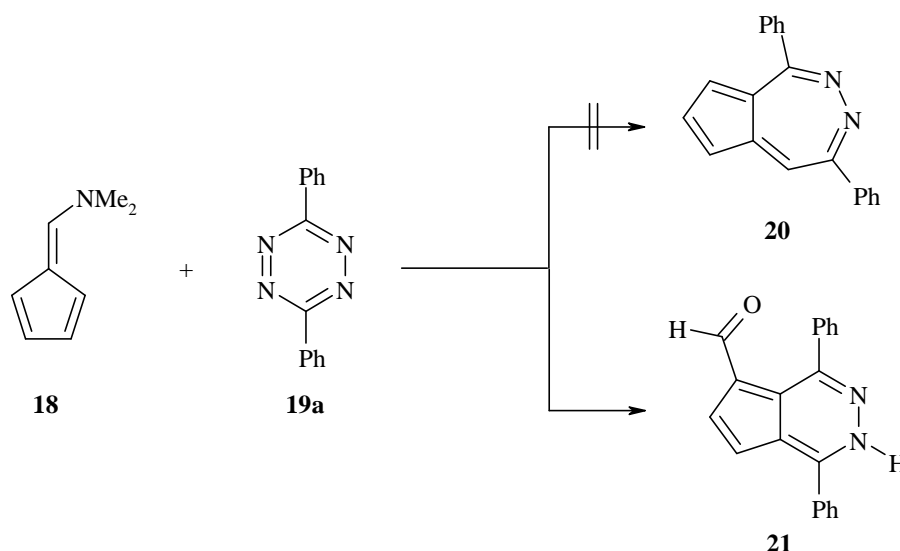
Darüber hinaus sind zahlreiche Derivate der Azaazulene **14**, **15** und **16** dargestellt und deren chemische und physikalische Eigenschaften untersucht worden^[24].



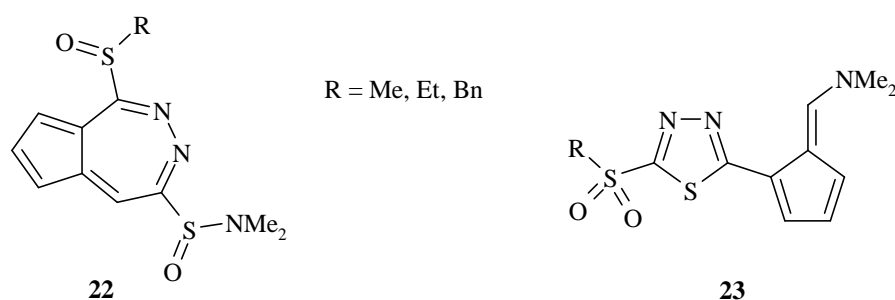
K. Hafner^[25] synthetisierte 1967 das 6-Dimethylamino-5,7-diazaazulen (**17**) als bisher einzigen Vertreter eines Diazaazulens mit zwei Stickstoffatomen im siebengliedrigen Ring, dessen Existenz durch eine Röntgenstruktur^[26] abgesichert ist. Die gemessenen Bindungslängen und die Planarität weisen auf eine, im Vergleich zum Azulen (**6**), zwar signifikante, aber nur geringfügige Verminderung der π -Elektronendelokalisierung in diesem System hin.



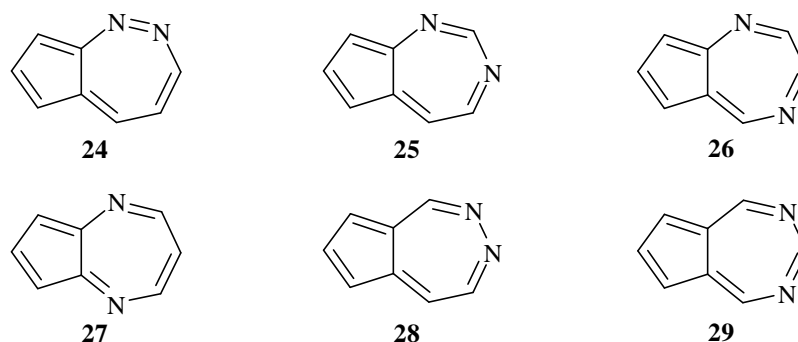
T. Sasaki^[27] beschreibt die Synthese des 4,7-Diphenyl-5,6-diazaazulens (**20**) durch eine [6+4]-Cycloaddition von 6-Dimethylaminofulven (**18**) mit 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**). Die gleichzeitig und unabhängig davon durchgeführten Untersuchungen dieser Reaktion von H. Neunhoeffer und M. Bachmann^[28] unter identischen Bedingungen zeigen jedoch, dass es sich bei der von T. Sasaki beschriebenen Substanz nicht um das Diazaazulen **20**, sondern um den 1,4-Diphenyl-2*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-5-carbaldehyd (**21**) handelt.



Auch die in der Literatur erwähnten 5,6-Diazaazulene **22**, deren Synthese von M. Mori und K. Kanematsu^[29] beschrieben werden, sind nicht existent. A.J. Boulton und A.K.A. Chong^[30] konnten die wahre Struktur der von beiden Arbeitsgruppen dargestellten Verbindungen aufklären. Es handelt sich nicht um die Diazaazulene **22**, sondern um die strukturisomeren 1,3,4-Thiadiazole **23**.



Von den sechs möglichen Diazaazulenen oder Cyclopentadiazepinen mit beiden Stickstoffatomen im siebengliedrigen Ring an nicht verbrückender Position, wie sie durch die Strukturen **24-29** wiedergegeben werden, konnte nach eingehenden Literaturrecherchen bis heute zweifelsfrei nur das schon erwähnte 6-Dimethylamino-5,7-diazaazulen (**17**) synthetisiert werden. Ansonsten sind einige teilgesättigte Verbindungen bekannt, die aber zum größten Teil mit anderen Carbo- oder Heterocyclen zu polycyclischen Ringsystemen kondensiert sind^[31].



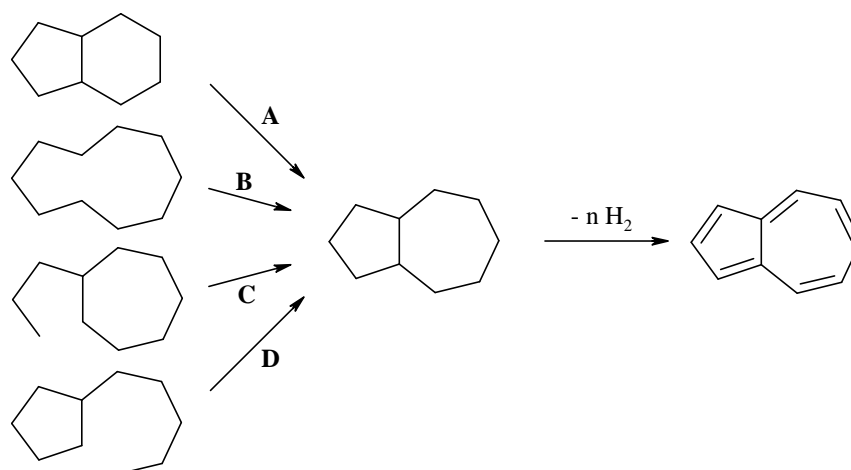
Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Vertreter des noch unbekannten Cyclopenta[*c*]1,2-diazepins (**24**) - 4,5-Diazaazulens (**24**) - sowie des Cyclopenta[*d*]1,2-diazepins (**28**) - 5,6-Diazaazulens (**28**) - darzustellen. Dabei sollen Synthesewege zur Darstellung von Cyclopentadiazepinen - Diazaazulenen - mit zwei benachbarten Stickstoffatomen im siebengliedrigen Ring an nicht verbrückender Position erschlossen werden.

Weiterhin ist es von Interesse, die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser neuen Ringsysteme zu untersuchen. Dabei sind vor allem die Ladungsverteilung, Orbitalenergien und Bindungslängen, sowie die Reaktivität gegenüber Nucleophilen, Elektrophilen und Dienophilen von Interesse.

Durch Vergleich experimenteller Befunde mit quantenmechanischen Betrachtungen könnten theoretische Modelle zur Unterscheidung benzoider- und nichtbenzoider Heteroaromaten, bzw. alternierender und nicht-alternierender π -Elektronensysteme weiter verfeinert werden. Hierdurch wäre es wiederum möglich, detailliertere Voraussagen über Struktur und Reaktivität bislang unbekannter Moleküle zu treffen^[14,18,20,32].

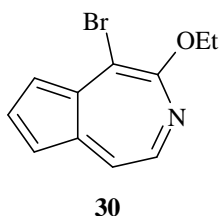
Die strukturelle Ähnlichkeit von Azulenen und Azaazulenen legt den Gedanken nahe, die Diazaazulene nach dem gleichen Syntheseprinzip, wie zum Aufbau der Azulene, darzustellen.

Nach diesem in Schema 2 abgebildeten Syntheseprinzip werden durch Ringerweiterung (**A**), transannulare Cyclisierung (**B**) eines Zehnrings, Angliederung eines Fünfringes an einen Siebenring (**C**) oder eines Siebenringes an einen Fünfring (**D**) partiell gesättigte Azulenvorstufen aufgebaut, die durch anschließende Dehydrierung in das Azulensystem übergeführt werden^[33].



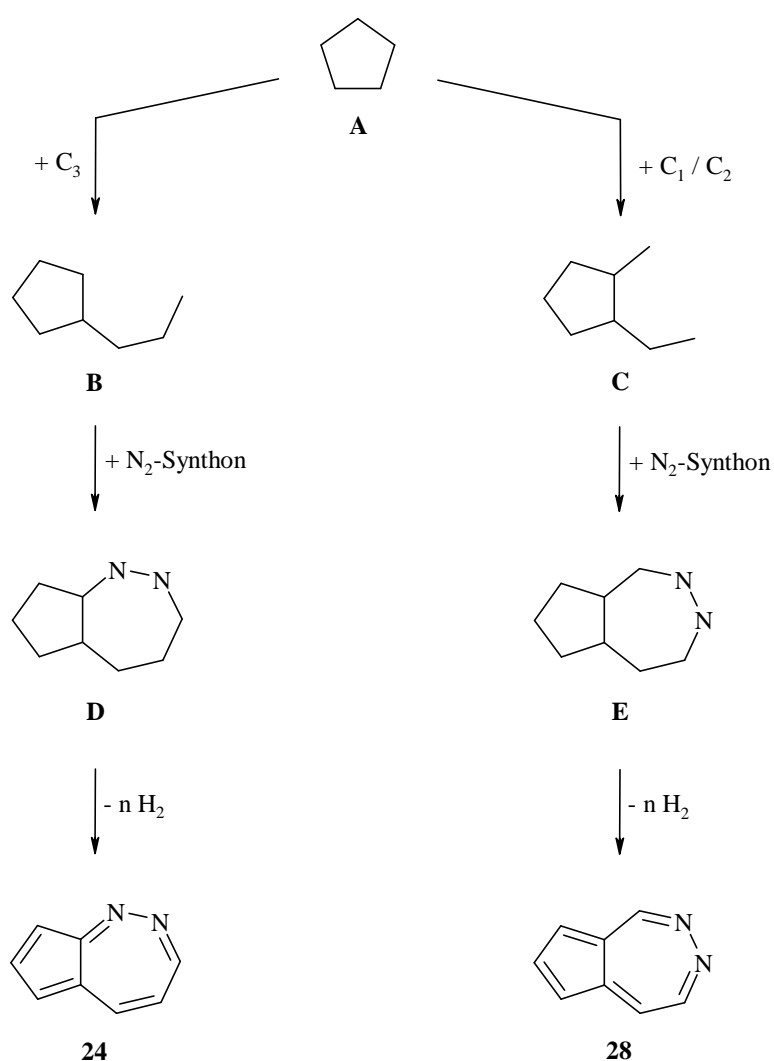
Schema 2: Synthese von Azulenen aus hydrierten Vorstufen.

Mit Hilfe dieser Synthesestrategie konnte unter anderem auch das 4-Brom-5-ethoxy-6-azaazulen (**30**) dargestellt werden^[34].



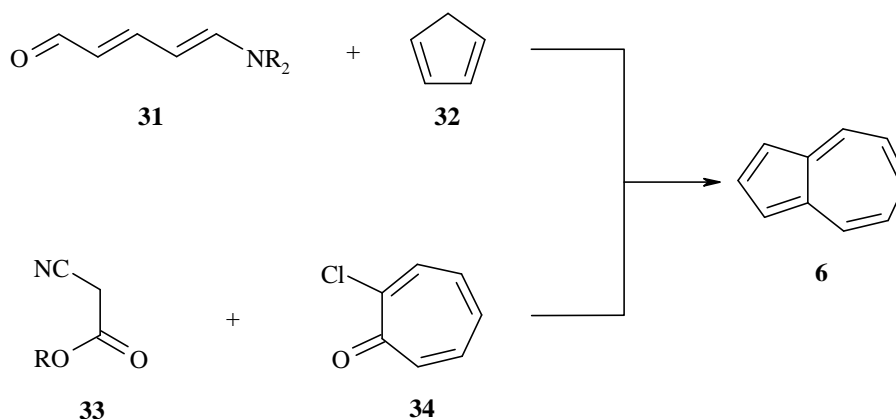
Es erscheint uns daher sinnvoll zu überprüfen, ob man durch die Synthese von teilgesättigten und substituierten Vorstufen des 4,5-Diazaazulens (**24**) bzw. des 5,6-Diazaazulens (**28**) und anschließende Dehydrierung zu vollständig ungesättigten Ringsystemen gelangen kann.

Für die Synthese eines 4,5-Diazaazulens bzw. 5,6-Diazaazulens sollte es nach dem im Schema 3 abgebildeten Syntheseprinzip möglich sein, durch Angliederung von C_1 -, C_2 - oder C_3 -Teilstücken an einen fünfgliedrigen Ring **A** zu funktionalisierten Verbindungen **B** und **C** zu gelangen. Die nachfolgende Einführung eines N_2 -Synthons sollte zu teilgesättigten Cyclopenta-1,2-diazepinen **D** bzw. **E** führen. Durch anschließende Dehydrierung müssten diese teilgesättigten Verbindungen in die vollständig ungesättigten Ringsysteme der Cyclopenta-1,2-diazepine bzw. Diazaazulene übergeführt werden können.



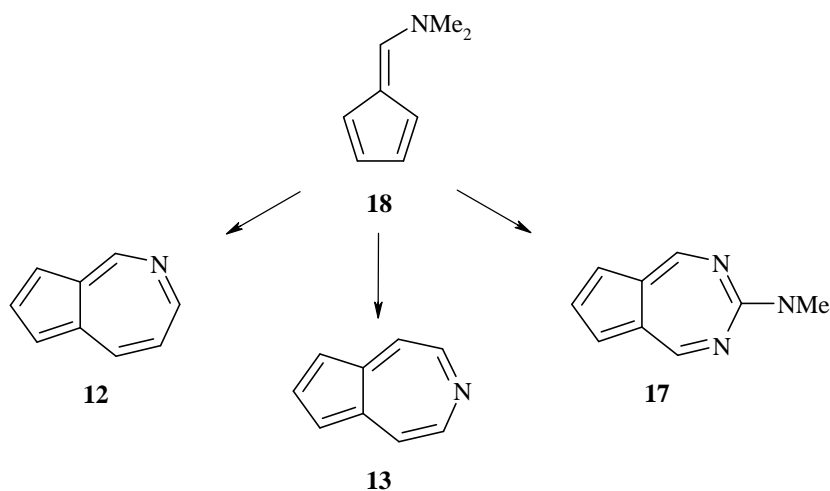
Schema 3: Syntheseprinzip zur Darstellung von Cyclopenta-1,2-diazepinen.

Seit 1953 lassen sich Azulen (**6**) sowie zahlreiche Azulenderivate in wesentlich vereinfachter Weise durch doppelte Kondensation eines Glutacondialdehyd-Derivates **31** mit Cyclopentadien (**32**) nach K. Ziegler und K. Hafner^[35] oder eines Cyanessigesters **33** mit 2-Chlortropon (**34**) nach T. Nozoe^[36] darstellen (Schema 4). Diese Verfahren ohne Dehydrierungsreaktionen boten neue Anregungen zur Synthese von Azaazulen.



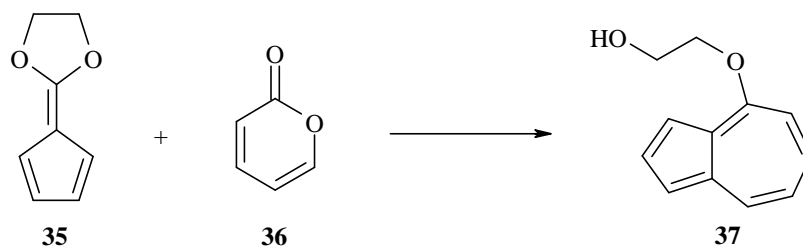
Schema 4: Synthese von Azulen ohne Dehydrierung.

Durch abgewandelte Synthesen konnten das 5-Azaazulen (**12**)^[17] und einige seiner Derivate, sowie Derivate des 6-Azaazulens (**13**)^[18] und das 6-Dimethylamino-5,7-diazaazulen (**17**)^[25], ausgehend von 6-Dimethylaminofulven (**18**), dargestellt werden (Schema 5)^[37,38].

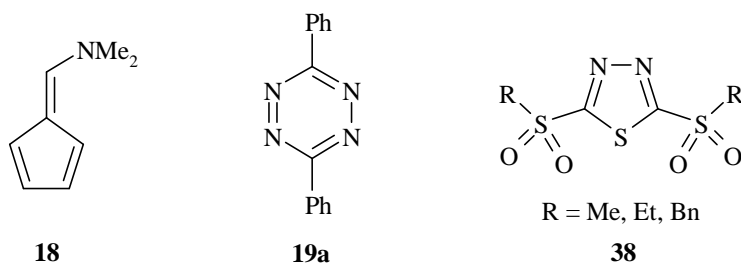


Schema 5: Synthese von Azaazulen aus 6-Dimethylaminofulven (**18**).

Nicht nur durch Kondensationsreaktionen sondern auch durch [6+4]-Cycloadditionen wurden Azulene synthetisiert^[39,40]. Dabei hervorzuheben sei die erst 1996 von B.-C. Hong und S.-S. Sun beobachtete Reaktion des Fulvenketenacetals **35** mit α -Pyron (**36**), welche in 54 % Ausbeute den Azulenolether **37** liefert^[41].

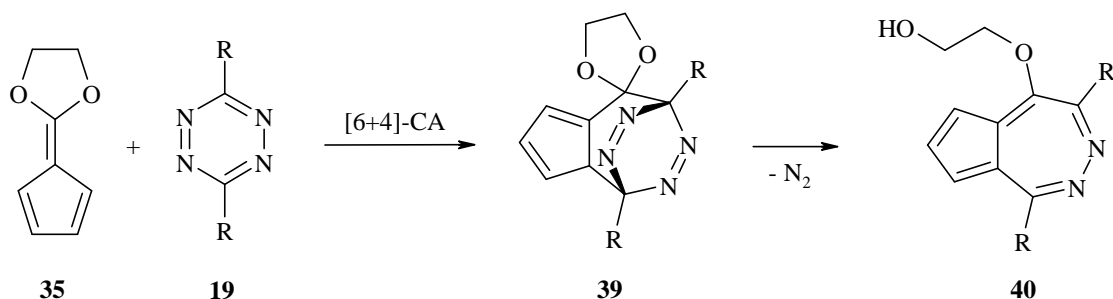


Dagegen zeigten Umsetzungen des 6-Dimethylaminofulvens (**18**) mit dem 1,2,4,5-Tetrazin **19a** bzw. mit den 1,3,4-Thiadiazolen **38**, welche zu Derivaten des 5,6-Diazaazulens (**28**) führen sollten, nicht den erwarteten Erfolg^[27-30].



Da Umsetzungen des Ketenacetals **35** mit elektronenarmen Heterocyclen außer mit α -Pyron (**36**) in der Literatur bisher nicht bekannt sind, soll überprüft werden, ob durch Reaktionen von **35** mit geeigneten Heterocyclen, ohne weitere Dehydrierungsschritte, Verbindungen des 5,6-Diazaazulens (**28**) dargestellt werden können.

Gemäß Schema 6 wäre demnach die Synthese von substituierten 5,6-Diazaazulenen **40** durch eine [6+4]-Cycloaddition des Ketenacetals **35** mit 1,2,4,5-Tetrazinen **19** und anschließender Abspaltung von Stickstoff aus der Zwischenstufe **39** denkbar.



Schema 6: Synthese von substituierten 5,6-Diazaazulen **40** durch [6+4]-Cycloaddition.

Als Ziele dieser Arbeit sind somit zu nennen:

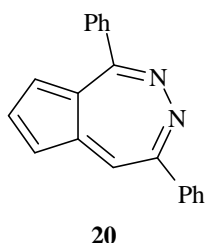
- 1.) Synthese partiell gesättigter Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine und Cyclopenta[*d*]1,2-diazepine. Dafür soll ausgehend von Fünfringsystemen jeweils ein Siebenring in mehreren Syntheseschritten angegliedert werden. Dabei sollen insbesondere solche Synthesemethoden zur Anwendung kommen, welche hohe Ausbeuten an Produkten bei großen Ansatzmengen liefern.
- 2.) Versuche zur Dehydrierung partiell gesättigter Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine und Cyclopenta[*d*]1,2-diazepine. Durch geeignete Wahl von literaturbekannten Dehydrierungsmethoden soll die Darstellung von 4,5-Diazaazulen und 5,6-Diazaazulen aus den hydrierten Vorstufen verwirklicht werden.
- 3.) Direkte Synthese von vollständig ungesättigten Cyclopenta[*d*]1,2-diazepinen. Durch Umsetzungen des Fulvenketenacetals **35** mit verschiedenen 1,2,4,5-Tetrazinen **19** soll überprüft werden, ob durch eine [6+4]-Cycloaddition die direkte Darstellung von 5,6-Diazaazulen möglich ist.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Versuche zur Synthese eines 5,6-Diazaazulens mit Dehydrierung

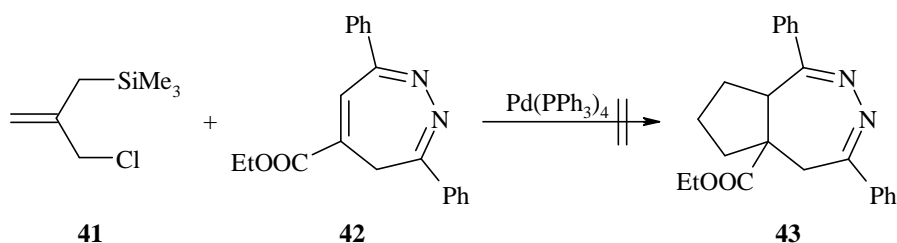
2.1.1 Synthesekonzept

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist die Existenz des 4,7-Diphenyl-5,6-diazaazulens (**20**) äußerst umstritten. Eine Darstellung von **20** auf einem anderen unabhängigen Syntheseweg könnte die Behauptungen von T. Sasaki^[27] zur Darstellung des 5,6-Diazaazulens **20** durch eine [6+4]-Cycloaddition endgültig widerlegen bzw. bestätigen.

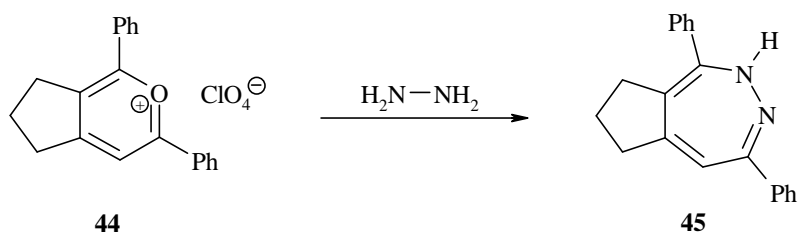


Nach den Versuchen von T. Sasaki^[27] und H. Neunhoeffer^[28] zur direkten Synthese des vollständig ungesättigten Heterocyclus **20**, versuchte man partiell gesättigte Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine aufzubauen, welche dann nachfolgend zum 5,6-Diazaazulen **20** dehydriert werden sollten^[42,43].

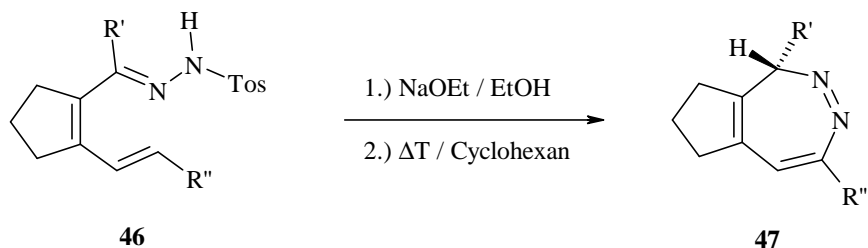
Dafür versuchte U. Krichbaum^[42] die Darstellung von hydrierten Vorstufen durch Annelierung eines fünfgliedrigen Ringes an einen Siebenring, welcher schon zwei Stickstoffatome enthält. Die Synthese des in der Literatur bekannten 1,2-Diazepins **42** gelang zwar, aber dessen anschließende palladiumkatalysierte [3+2]-Cycloaddition mit **41** zum Bicyclus **43** mißlang.



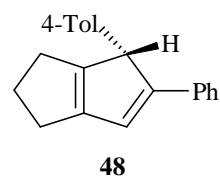
Ausgehend von Cyclopentanon synthetisierte F. Leibinger^[43] das Cyclopenta[*c*]pyrylium-Perchlorat **44**, welches durch Kondensation mit Hydrazin zu einer hydrierten Vorstufe von **20** führen sollte. Er erhielt bei dieser Reaktion in sehr geringer Ausbeute ein Öl, welches nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Lediglich der Peak von $m/z = 286$ in einem Massenspektrum des Rohproduktes liefert einen Hinweis für die Existenz des 2,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins (**45**).



Bei Untersuchungen der Periselectivität thermischer Cyclisierungen von dienkonjugierten Diazoverbindungen konnte J.T. Sharp^[44] die 1,6,7,8-Tetrahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepine **47** isolieren. Die Cyclisierungsreaktionen der Tosylhydrazone **46** verlaufen aber nur mit mäßigen Ausbeuten und unter Bildung anderer Produkte. Bei der Darstellung von **47d** (9 %) wird zum größten Teil (40 %) das Tetrahydropentalen **48** gebildet. Außerdem sind die Tosylhydrazone **46** in einer vierstufigen Synthesesequenz nur in mäßiger Gesamtausbeute von 2-15 % aus Cyclopentanon zugänglich.



46/47	a	b	c	d
R'	H	H	Me	4-Tol
R''	Me	Ph	Ph	Ph



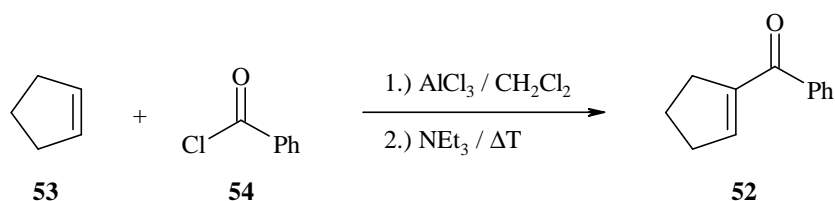
Nach Schema 7 wird ausgehend von Cyclopenten (**53**) zuerst durch Angliederung eines C₁-Synthons das α,β -ungesättigte Keton **52**^[46] hergestellt. Die Einführung eines C₂-Synthons liefert das 1,5-Diketon **51**^[47,48], das mit Hydrazin zu einem Hexahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **50** cyclisiert wird. In diese teilgesättigte Vorstufe **50** werden dann in einem Schritt oder nacheinander drei Doppelbindungen eingeführt.

Für die Dehydrierung von **50** zum 5,6-Diazaazulen **20** stehen mehrere literaturbekannte Methoden zur Auswahl.

Für die mehrstufige Synthese des Hexahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins **50** sollten solche Darstellungsmethoden ausgewählt werden, die auch bei großen Ansatzgrößen in hoher Gesamtausbeute ablaufen.

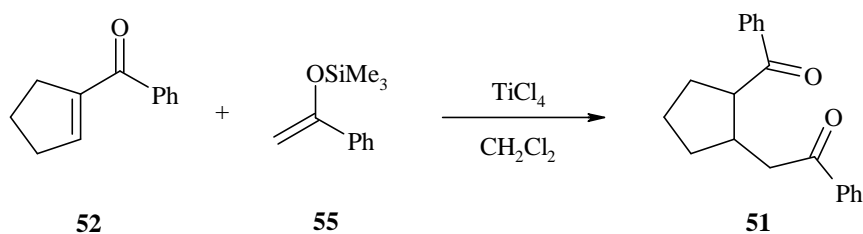
2.1.2 Darstellung von *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50b**)

- 1 In einer zweistufigen Synthese konnte ausgehend von Cyclopenten (**53**) durch Addition des C₁-Synthons Benzoesäurechlorid (**54**) mit Aluminiumtrichlorid und nachfolgende Eliminierung von Chlorwasserstoff mittels Triethylamin Cyclopent-1-enyl-phenyl-keton (**52**) in 41 % erhalten werden^[46].



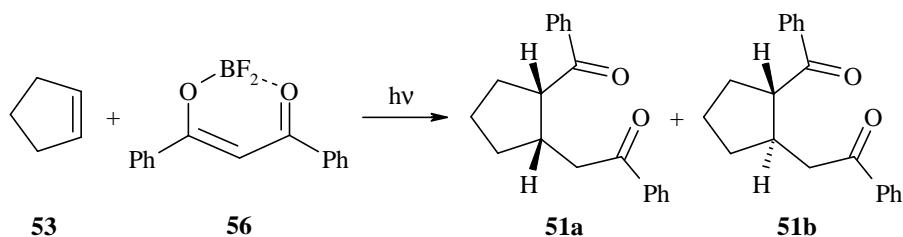
α,β-ungesättigte Ketone, wie Verbindung **52** eignen sich für 1,4-Additionen mit Nucleophilen verschiedenster Art. Das Interesse galt der Addition eines Kohlenstoffnucleophils als C₂-Synthon. Diese sogenannte Michael-Addition sollte zu 1,5-funktionalisierten Verbindungen führen.

- 2 Als C-Nucleophil setzten wir den Silylenolether **55** ein und führten die Reaktion nach einer erstmals von T. Mukaiyama^[47] durchgeführten Additionsmethode mit Hilfe von Titan-tetrachlorid bei -78 °C durch.



Dabei erhielten wir in 90 % Ausbeute das in der Literatur bekannte 2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (**51**) als farbloses Öl^[48].

Y.L. Chow und X. Cheng^[48] synthetisierten das 1,5-Diketon **51** erstmals durch die [2+2]-Cycloaddition von Cyclopenten (**53**) mit dem Komplex **56** unter Bestrahlung mit UV-Licht. Die Reaktion wurde bei 31 °C in Acetonitril mit 1.5 mmol des Komplexes **56** innerhalb von 7.5 h durchgeführt. Die Gesamtausbeute liegt bei 68 %, bei einem Verhältnis der beiden Diastereomere **51a** und **51b** von 5.8:1.



Das Diastereomerenverhältnis wurde mit Hilfe von GC-MS-Experimenten und durch die NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Autoren gehen davon aus, dass das *trans*-Isomere **51b** durch Isomerisierung des *cis*-Isomeren **51a** bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung entsteht.

Es wurde versucht durch NMR-Experimente herauszufinden, ob bei der von uns durchgeführten Reaktion unter Mukaiyama-Michael-Bedingungen das *cis*-Isomer **51a**, das *trans*-Isomer **51b** oder ein Gemisch entstanden ist. Ein Vergleich der NMR-Daten mit den Literaturwerten führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Eine Säulenchromatographie des Rohproduktes an Kieselgel ergab keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein beider Isomere.

In den folgenden Tabellen sind die NMR-Daten des 1,5-Diketons **51** aufgeführt. Zusammen mit einer mechanistischen Überlegung zur Mukaiyama-Michael-Addition wird über die Stereochemie des bei der Reaktion entstanden 1,5-Diketons **51** diskutiert.

Die Zuordnung der Resonanzsignale erfolgte unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen korrelierten NMR-Experimenten.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)</i>	<i>Zuordnung</i>	
7.95, m _c , 4H 7.46, m _c , 6H	H-2' H-3'/H-4'	aromatische Protonen
3.52, m _c , 1H 3.00, m _c , 1H	H-8a H-5a	Methinprotonen
3.18, dd, 1H, $^2J = 14.8$ Hz, $^3J = 5.3$ Hz	H-5	Methylenprotonen
2.87, dd, 1H, $^2J = 14.8$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz		
2.10, m _c , 2H 1.74, m _c , 3H 1.42, m _c , 1H	H-6/H-8 H-7/H-8 H-6	

Tab. 1: Daten des 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **51** in CDCl_3 .

<i>Chem. Versch. (δ)</i>	<i>Zuordnung</i>	
202.24 199.71	C-1 C-4	Carbonylkohlenstoffatome
137.06, 136.82		quartäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
132.99, 132.93, 128.58 128.45, 128.23		tertiäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
52.53 38.73	C-8a C-5a	Methinkohlenstoffatome des Cyclopentanringes
43.76 32.41 31.34 24.72	C-5 C-6 C-8 C-7	Methylenkohlenstoffatome

Tab. 2: Daten des 75-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrums von **51** in CDCl_3 .

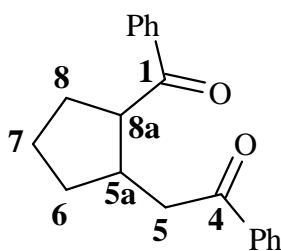


Abb. 1: Nummerierung von 2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (**51**).

Die in Abbildung 1 angegebene Nummerierung der Atome richtet sich nach der IUPAC-Nummerierung der Folgeprodukte von Verbindung **51**. Dadurch soll für eine Übersichtlichkeit und Einheitlichkeit bei der Diskussion von NMR-Daten auch in den folgenden Abschnitten der Arbeit gesorgt werden.

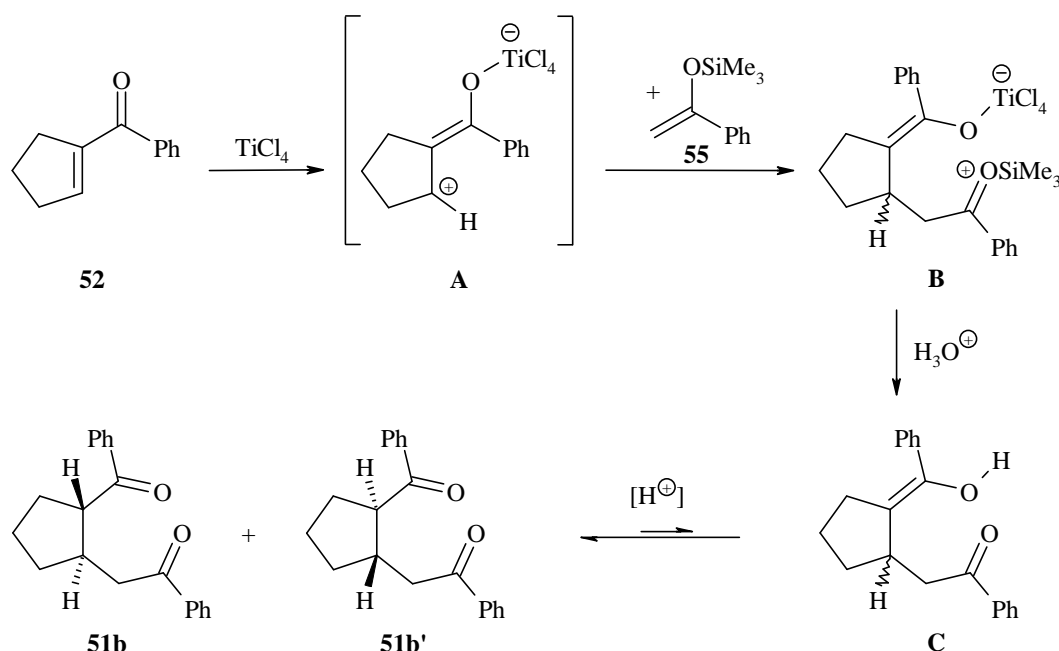
Auf Grund der komplizierten Kopplungsmechanismen in Cyclopentan-Ringsystemen kann an Hand unserer NMR-Daten keine Aussage über die Orientierung des H-5a Protons bei $\delta = 3.00$ zum H-8a Proton bei $\delta = 3.52$ gemacht werden. Somit kann auch keine Aussage über die Orientierung der beiden Substituenten am Fünfring getroffen werden. Das H-5a Proton hat aufgrund der Diastereotopie aller Methylengruppen mindestens fünf verschiedene Kopplungspartner. Dazu kommen durch die häufig auftretende W-Kopplung in Cyclopentanringen noch zwei zusätzliche Kopplungspartner (H-7, H-8) hinzu. Ähnlich verhält es sich beim H-8a Proton, das drei bzw. fünf verschiedene Kopplungspartner hat. Im Aliphatenbereich des 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrums handelt es sich um ein Spektrum höherer Ordnung. Aus diesem Grund ist es unklar wie Y.L. Chow und X. Cheng^[48] die Kopplungskonstanten der Methinprotonen mit den angegebenen Methoden ermitteln und eine Aussage über die Stereosymmetrie in **51** treffen konnten.

Da unsere NMR-Spektren aber nur aus einem Signalsatz bestehen, ist davon auszugehen, dass es sich bei der isolierten Verbindung um ein Stereoisomeres und nicht um ein Gemisch handelt. Um aber trotzdem eine Vorstellung von der Stereochemie von **51** zu bekommen, lässt sich folgendes überlegen:

C.H. Heathcock^[49] untersuchten die durch Lewissäure katalysierten Additionen von Silylenolethern an Aldehyde und α,β -ungesättigten Ketone hinsichtlich ihrer Stereoselektivität. Sie stellten fest, dass im Vergleich zu den Additionen mit Metall-Enolaten, die mit Lewissäure katalysierten Additionen von Silylenolethern geringerer Stereoselektivität unterliegen. Dieses Ergebnis lässt sich mit der Annahme von nicht-cyclischen Übergangszuständen für die Reaktion deuten. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass die Stereoselektivität der Mukaiyama-Michael-Addition von Silylenolether hauptsächlich davon abhängig ist, ob die Eduktmoleküle, das Lösungsmittel oder ein Katalysator chiral sind.

Da wir weder chirale Eduktmoleküle noch Katalysatoren einsetzten, und auch durch das Lösungsmittel keine Chiralität vorgegeben wurde, lag somit keine Vororientierung der Reaktionspartner vor.

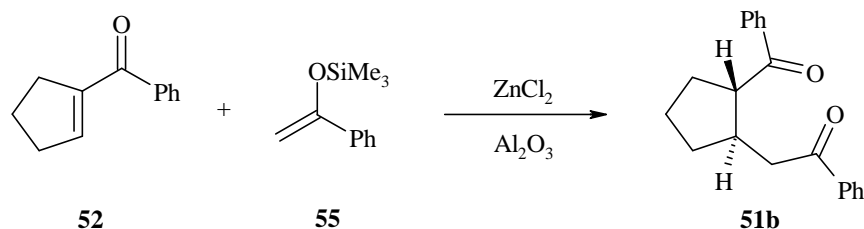
Wir müssen aber berücksichtigen, dass in unserem Fall eine zweite σ -Bindung an einen Cyclopentanring geknüpft wurde. Dadurch sind zwei Diastereomere möglich (*cis/trans*-Isomerie). Da aber an Cyclopentansystemen die *trans*-Produkte energetisch günstiger als die *cis*-Produkte sind, sollte dadurch das *trans*-Isomere **51b** entstanden sein. Diese Diastereoselektivität kann mit dem in Schema 8 abgebildeten Reaktionsmechanismus erklärt werden.



Schema 8: Bildungsmechanismus von **51b**.

Durch Einwirkung von Titanetetrachlorid auf das α,β -ungesättigte Keton **52** wird der tiefrote Komplex **A** gebildet und somit das Keton **52** aktiviert. Im folgenden Schritt greift der Enolether **55** von einer der beiden Seiten den Komplex **A** an. Es entsteht eine Zwischenstufe **B**, die bei der Hydrolyse in das Enol **C** übergeht, das sauer katalysiert in die thermodynamisch stabileren *trans*-Produkte **51b** und **51b'** umlagert. Somit erhält man ein Gemisch der beiden Enantiomere **51b** und **51b'**, die hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften nicht zu unterscheiden sind. Zur besseren Übersicht wird im Folgenden nur eines der beiden Enantiomere **51b** bzw. **51b'** abgebildet.

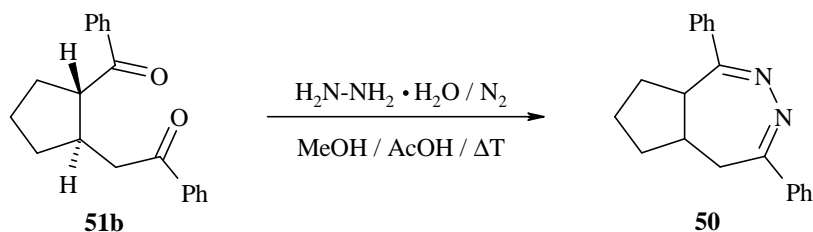
- 3 Darüber hinaus wurde das 1,5-Diketon **51b** auch nach einer neueren Methode von B.C. Ranu^[50] aus dem Keton **52** und dem Silylenolether **55** ohne Lösungsmittel an mit Zinkchlorid beschichteten saurem Aluminiumoxid synthetisiert. Die Ausbeute betrug zwar 81 %, doch ist die Ansatzgröße apparatetechnisch auf kleinere Mengen beschränkt.



Abschließend bleibt festzuhalten, dass unsere Synthese des 1,5-Diketons **51** aus dem α,β -ungesättigten Keton **52** und dem Silylenolether **55** nach der Mukaiyama-Michael-Addition der Herstellung von **51** nach einer Methode von Y.L. Chow und X. Cheng^[48] deutlich überlegen ist. Es entsteht dabei in 90 % Ausbeute ausschließlich das *trans*-Isomere **51b**, das damit in mehreren Dekagramm zugänglich ist.

Die Cyclisierungen des 1,5-Diphenyl-1,5-diketons **51b** mit Hydrazin-Hydrat in saurer alkoholischer Lösung wurde nach einer Methode von C.G. Overberger^[51] bzw. M. Lipp^[52] durchgeführt.

- 4 Durch zweistündiges Erhitzen einer ca. 0.03 M Lösung von **51b** in einem Gemisch aus Methanol und Essigsäure mit Hydrazin-Hydrat konnte nach Aufarbeitung in 76 % Ausbeute das 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50**) als hellgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 118-119 °C isoliert werden.



Die Struktur von **50** lässt sich anhand der im Folgenden dargestellten spektroskopischen und analytischen Daten beweisen. Dabei wird auch auf die Stereochemie eingegangen.

Im EI-Massenspektrum von **50** tritt der Molpeak bei $m/z = 288$ auf, der gleichzeitig auch den Basispeak darstellt.

Zusammen mit der Elementaranalyse erhalten wir für das Hexahydro-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin **50** eine Summenformel von $C_{20}H_{20}N_2$, die mit der angegebenen Struktur übereinstimmt.

Im IR Spektrum ist keine CO- und auch keine NH-Valenzschwingungsbande zu sehen. Es sind jedoch die sehr intensiven Banden bei 763 cm^{-1} und 687 cm^{-1} zu beobachten, welche für einfachsubstituierte Benzolringe charakteristisch sind^[53].

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur starke Verbreiterung einiger Signale. Bei Erhöhung der Temperatur auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ werden die Resonanzsignale scharf. Aus diesem Grund wurden alle spektroskopischen Experimente, so auch die korrelierten Spektren, bei einer Temperatur von $80\text{ }^\circ\text{C}$ (353 K) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ durchgeführt. Die daraus entnommenen Daten sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)</i>	<i>Zuordnung</i>	
7.89, m _c , 2H 7.72, m _c , 2H 7.40, m _c , 6H	H-2' (4-Ph) H-2' (1-Ph) H-3'/H-4' (1-Ph/4-Ph)	aromatische Protonen
3.23, m _c , 2H	H-5a/H-8a	Methinprotonen
2.85, dd, 1H, $^2J = 13.5\text{ Hz}$, $^3J = 4.8\text{ Hz}$	H-5'	Methylenprotonen
2.55, dd, 1H, $^2J = 13.5\text{ Hz}$, $^3J = 4.7\text{ Hz}$	H-5''	
2.10, m _c , 1H 1.90, m _c , 1H 1.70, m _c , 3H 1.46, m _c , 1H	H-8 H-6 H-7/H-8/H-6 H-7	

Tab. 3: Daten des 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **50**.

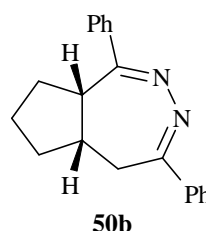
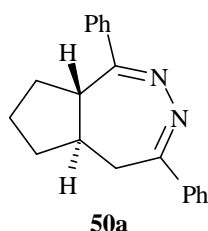
Insbesondere bei den Signalen der *ortho*-Protonen H-2' des 1-Phenylrings ist bei Raumtemperatur eine sehr starke Verbreiterung zu beobachten, was auf eine gehinderte Rotation um die Bindungsachse, infolge der Behinderung durch die H-8 Protonen, hinweist. Die H-8 Protonensignale sind bei Raumtemperatur ebenso verbreitert, wie die Signale der beiden Methinprotonen H-5a und H-8a und einiger Methylenprotonen. Diese Signalverbreiterungen sind auch an den jeweils dazugehörigen ^{13}C -Signalen zu beobachten.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>	<i>Zuordnung</i>	
163.20	C-1	Kohlenstoffatome der C=N-Gruppen
157.80	C-4	
139.33	C-1' (1-Ph)	quartäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
137.76	C-1' (4-Ph)	
129.64, 129.18	C-3'/C-4'	tertiäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
128.49, 128.35	(1-Ph/4-Ph)	
127.12	C-2' (1-Ph)	
126.68	C-2' (4-Ph)	
53.75, 44.88	C-5a/C-8a	Methinkohlenstoffatome des Cyclopentanringes
32.04	C-6	Methylenkohlenstoffatome
30.92	C-5	
27.57	C-8	
25.70	C-7	

Tab. 4: Daten des 75-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrums von **50**.

Die spektroskopischen Beobachtungen lassen sich folgendermaßen deuten:

Wie bei dem 1,5-Diketon **51** ist auch hier aufgrund der komplizierten Kopplungen und starken Überlagerungen der Resonanzsignale keine direkte Aussage über die Stereosymmetrie der bicyclischen Verbindung möglich. Die Verknüpfung des fünfgliedrigen Ringes mit dem siebengliedrigen Ring könnte sowohl *trans* (**50a**) als auch *cis* (**50b**) sein.



Wir haben keinerlei Hinweise erhalten, dass bei der Reaktion mehrere zueinander diastereomere Verbindungen entstehen. Somit muss davon ausgegangen werden, dass nur eines der beiden möglichen Isomeren vorliegt. Wahrscheinlich ist eine *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe und eine damit einhergehende Wannenkonformation des Siebenringes energetisch günstiger, was sich an Hand von Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen lässt^[54-56]. Auch die Röntgenstruktur von **62** (s. S. 29), das Produkt einer Folgereaktion von **50**, gibt uns einen Hinweis auf die mögliche Verknüpfung der beiden Ringe in **50**.

Die Signalverbreiterungen in den NMR-Spektren deuten einen dynamischen Prozess zwischen verschiedenen Konformationsisomeren von **50** an. Bei tiefen Temperaturen müsste aufgrund des langsamen Austauschs der Protonen für jedes Konformationsisomere ein eigener Signalsatz zu sehen sein. In unserem Fall liegen wir bei Raumtemperatur in einem Übergangsbereich zwischen schnellem und langsamen Austausch der Protonen. Es kommt zu Koaleszenzerscheinungen. Erst bei erhöhter Temperatur von 80 °C werden die Signale aufgrund des schnellen Austauschs der Protonen wieder scharf und Kopplungen sichtbar.

Die Signale müssen dann als Mittelwertsignale aus den Konformationsisomeren betrachtet werden. Ebenso sind die Kopplungen gemittelt. Mit Hilfe der mittleren Kopplungskonstanten für die Kopplung zwischen den Protonen H-5 und dem Proton H-5a können wir eine Aussage bezüglich der Ringverknüpfung treffen^[53,57-59].

Wie die Arbeiten von M. Karplus^[60] zeigen, sind die vicinalen Kopplungskonstanten torsionswinkelabhängig. Aus dieser Abhängigkeit ergibt sich die sogenannte Karplus-Kurve.

Die aus dem ¹H-NMR-Spektrum bei 80 °C entnommenen mittleren ³J-Kopplungskonstanten der Kopplung zwischen dem H-5a Proton und den H-5 Protonen betragen 4.8 Hz und 4.7 Hz.

Aus Modellbetrachtungen^[54] an den jeweiligen Konformationsisomeren der beiden möglichen Ringverknüpfungen *cis* oder *trans* (Abb. 2), kann mit Hilfe der Karplus-Kurve ein Bereich der Kopplungskonstante, und daraus eine mittlere Kopplungskonstante, abgeschätzt werden (Tab. 5). Der Vergleich der abgeschätzten Werte mit den experimentell ermittelten (vgl. Tab. 3, s. S. 22) spricht für das *cis*-Isomer **50b**.

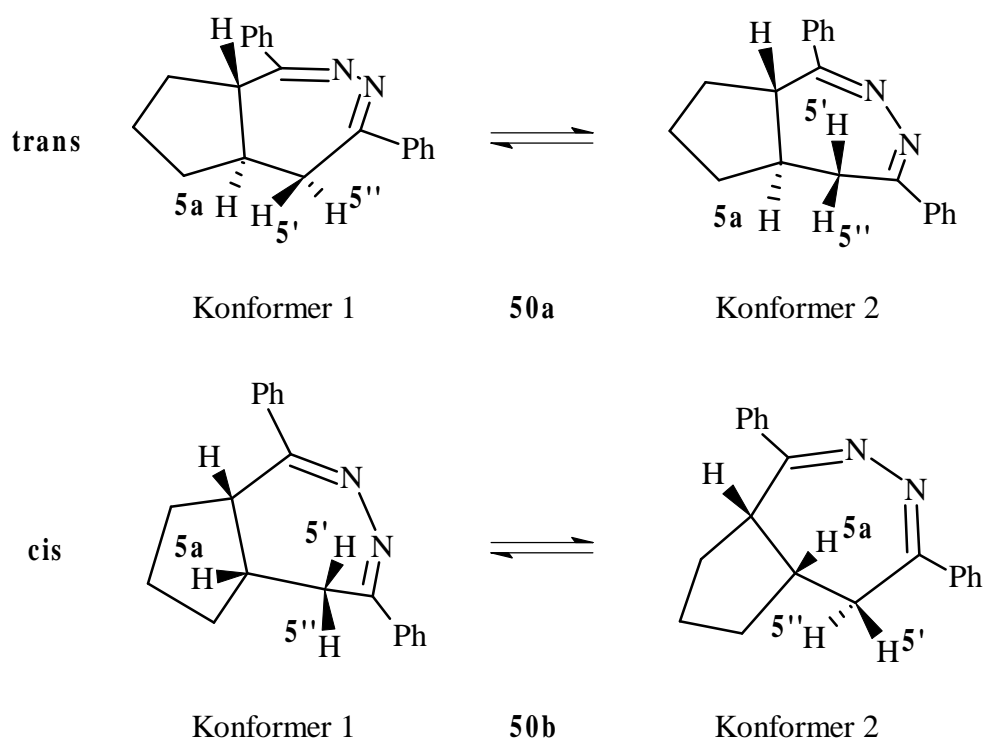


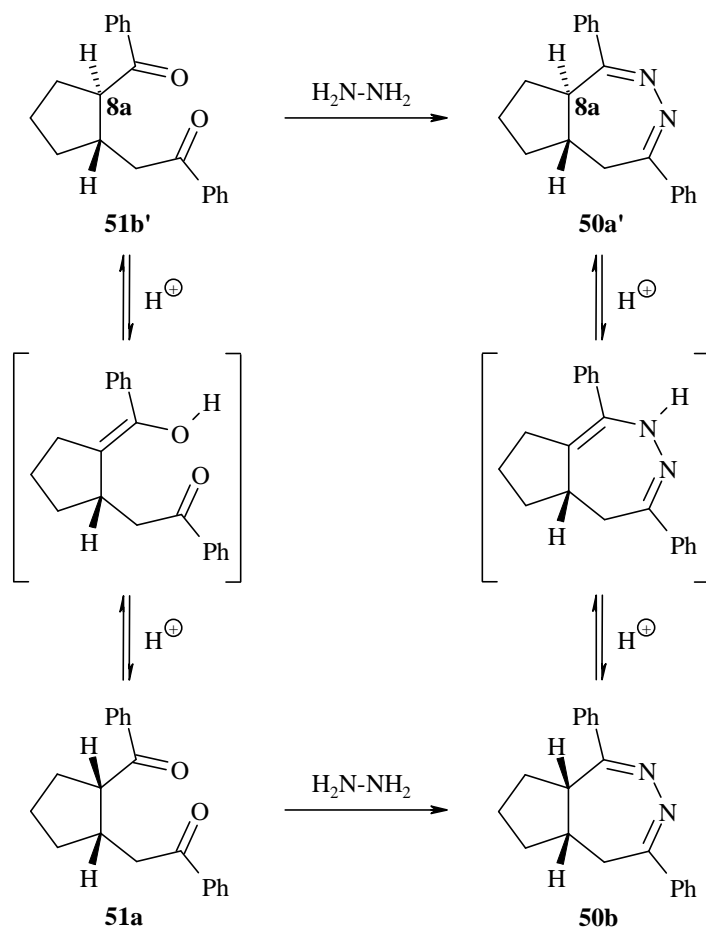
Abb. 2: Konformationsisomere von **50a** und **50b**.

<i>Ringverknüpfung</i>	<i>vicinale Kopplungskonstanten[Hz]</i>			
	$^3J(\text{H-5}', \text{H-5a})$	gemittelte 3J	$^3J(\text{H-5}'', \text{H-5a})$	gemittelte 3J
<i>trans</i>	6.5-12.0	9.3	5.2-8.8	7.0
<i>cis</i>	4.0-7.3	5.6	4.5-9.0	6.7

Tab. 5: Abgeschätzte vicinale Kopplungskonstanten.

Erklärbar ist auch die damit verbundene Konfigurationsumkehr an C-8a in der Reaktion vom 1,5-Diketon **51b** zum 1,2-Diazepin **50b** (Schema 9). Zur besseren Verständlichkeit und Übersichtlichkeit wurden im Schema 9 die zu den Verbindungen **50a** und **51b** jeweiligen Enantiomere **50a'** und **51b'** verwendet.

Aufgrund der α -Stellung des H-8a Protons zu einer aktivierenden C=O-Doppelbindung im 1,5-Diketon **51b'** kann durch Säurekatalyse während der Reaktion über eine Keto-Enol-Tautomerie die Konfiguration zum 1,5-Diketon **51a** gewechselt werden. Der gleiche Prozess ist vom 1,2-Diazepin **50a'** durch eine Imin-Enamin-Tautomerie zu **50b** möglich. Da die Tautomerien Gleichgewichtsreaktionen sind, kann somit das thermodynamisch günstigere Isomere **50b** entstehen.



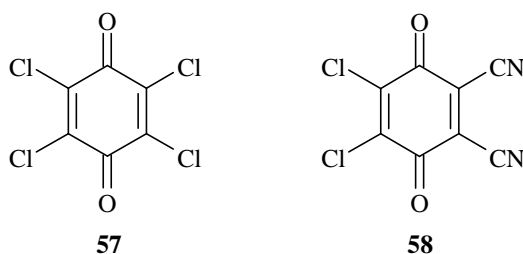
Schema 9: Konfigurationsumkehr an C-8a durch Tautomerie.

Wenn man alle Fakten zusammen betrachtet, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem synthetisierten Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin um das *cis*-Isomere **50b** handelt.

Damit ist über eine vierstufige Synthesesequenz ausgehend von Cyclopenten (**53**) in 28 % Ausbeute das *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50b**) in mehreren Gramm problemlos herstellbar.

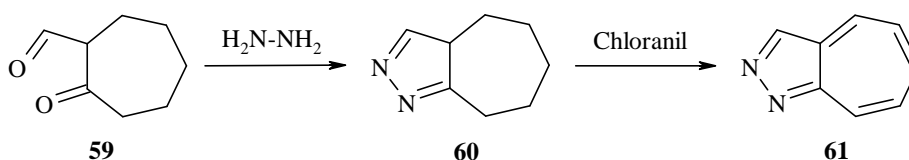
2.1.3 Versuche zur Dehydrierung von *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50b**)

Chloranil (**57**) und 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) (**58**) können in verschiedenen Lösungsmitteln als Dehydrierungsmittel eingesetzt werden^[61-64]. Während ältere Dehydrierungsmethoden mit Schwefel, Selen oder Palladium/Aktivkohle mit oftmals sehr hohen Temperaturen verbunden sind, finden die Chinone schon bei wesentlich milderen Bedingungen ihre Anwendung^[61-62].



Chinone werden vor allem zur Dehydrierung von solchen Verbindungen eingesetzt, die durch Entzug von Wasserstoff leicht in beständigere Systeme übergeführt werden können, wie z.B. bei partiell hydrierten Aromaten oder Heteroaromaten. Dabei ist zur Reaktion eine gewisse Aktivierung des Wasserstoff-Donators erforderlich, wie beispielsweise durch eine Doppelbindung oder einen Aryl-Substituenten^[61-64].

In diesem Zusammenhang berichtet W. Treibs^[23] in einem Artikel aus dem Jahr 1955 über die Darstellung von 1,2-Diazaazulen (**61**). Ausgehend von Formylcycloheptanon (**59**) erhielten sie durch Kondensation mit Hydrazin das Hexahydro-cyclohepta[*c*]pyrazol **60**, das sie durch Dehydrierung mit Chloranil (**57**) in das entsprechende 1,2-Diazaazulen (**61**) überführen konnten.



Durch Dehydrierung von partiell gesättigten Azulenderivaten mit Chloranil (**57**) in niedrigsiedenden Lösungsmitteln wie Benzol, Cyclohexan, Aceton oder verschiedenen Alkoholen gelang ihnen weiterhin auch die Darstellung einiger Azulenderivate^[23].

Es sollte nun mit den beiden Chinonen **57** und **58** versucht werden, das 1,2-Diazepin **50b** vollständig oder zumindest teilweise zu dehydrieren. Als mildes Oxidationsmittel wurde zuerst Chloranil (**57**) eingesetzt.

2.1.3.1 Umsetzung von **50b** mit Chloranil (**57**)

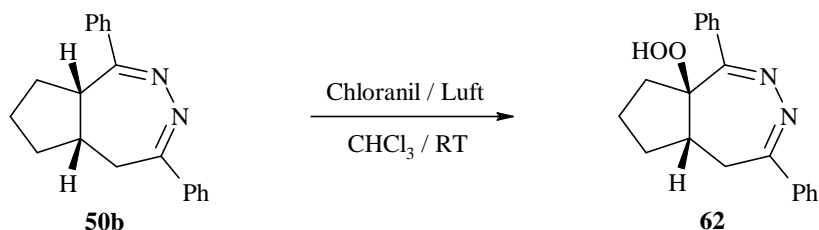
- 5 Bei Verwendung von einem Äquivalent **57** in Chloroform bei Raumtemperatur konnte nach 24 stündigem Rühren die vollständige Umsetzung des Eduktes **50b** beobachten werden. Nach Aufarbeitung wurde ein farbloser kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 165-167 °C isoliert. Die Struktur der Verbindung konnte nur zum Teil anhand der im Folgenden dargestellten massenspektrometrischen und analytischen Daten abgeleitet werden.

Im FT-IR-Spektrum der neuen Verbindung ist bei 3104 cm⁻¹ eine sehr intensive Schwingungsbande zu sehen, die einer OH-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.

Im FD-Massenspektrum tritt der Basispeak bei $m/z = 320$ auf. Im EI-Massenspektrum ist das bei höchster Masse sichtbare Signal bei $m/z = 321$. Es entspricht der protonierten Form des Moleküls. Weiterhin ist ein Peak bei $m/z = 303$ zu sehen, was einer Abspaltung eines Wassermoleküls vom protonierten Molekülion entspricht. Der Basispeak im EI-Massenspektrum liegt bei $m/z = 77$ und wird dem Phenylkation zugeordnet.

Zusammen mit der Elementaranalyse ergibt sich eine Summenformel von C₂₀H₂₀N₂O₂, die sich nur durch zwei zusätzliche Sauerstoffatome vom Edukt unterscheidet.

Eine vollständige Aufklärung der Struktur ergab sich jedoch erst durch eine Röntgenstrukturanalyse. Danach handelt es sich um das 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (**62**), dessen beide Ringe *cis*-verknüpft sind.



Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Der Abstand des Atoms O(2) zum Atom N(2) eines benachbarten Moleküls in der Elementarzelle beträgt 278 pm. Dieser Wert entspricht typischen Abständen von Wasserstoffbrücken zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen (O-H · · · N)^[64]. Das brückenbildende Proton der intermolekularen Wasserstoffbrücke hat dabei nach den Röntgenstrukturdaten von **62** (s. Anhang) einen kürzeren Abstand zu O(2).

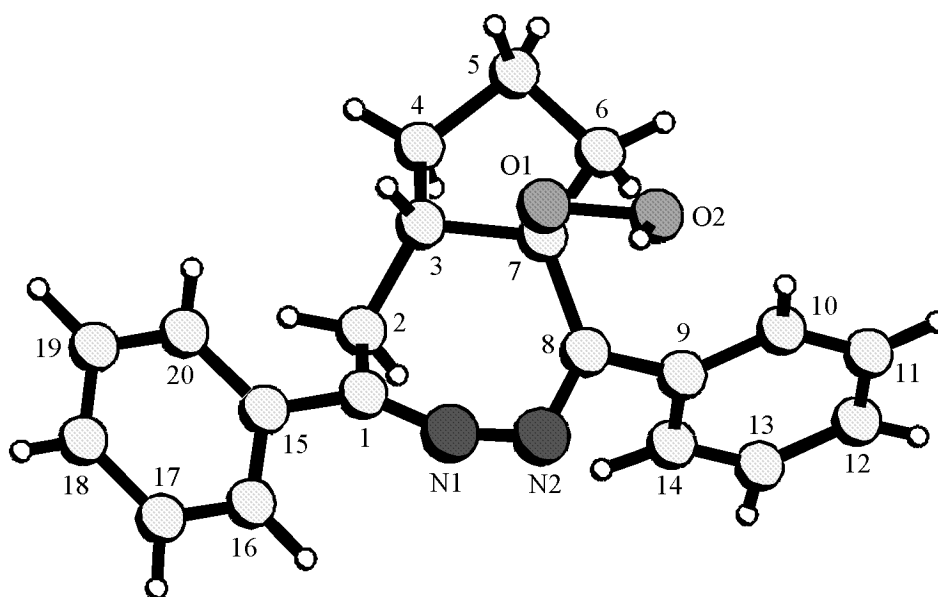


Abb. 3: Röntgenstruktur des 1,2-Diazepins **62**. Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der IUPAC-Nummerierung.

Wie aus der Röntgenstruktur in Abbildung 3 hervorgeht, ist der fünfgliedrige Ring mit dem siebengliedrigen Ring *cis*-verknüpft und die Hydroperoxidgruppe *syn*-ständig zum Proton an C(3). Die Werte der Diederwinkel C(8)-C(7)-C(3)-C(2) mit 9.8° , C(7)-C(8)-N(2)-N(1) mit 4.5° und C(8)-N(2)-N(1)-C(1) mit 61.6° beschreiben eine Wannenkonformation des Siebenrings. Dadurch ist die optimale Konjugation der benachbarten C=N-Doppelbindungen eingeschränkt. Das Methinproton an C(3) ist einmal *anti*- und einmal *gauche*-ständig zu den Protonen an C(2). Dieser Sachverhalt spielt bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **62** eine wesentliche Rolle.

Sowohl das 500-MHz- ^1H - als auch das 125-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum des Hydroperoxids **62** in CDCl_3 zeigen bei Raumtemperatur breite Resonanzsignale und einen doppelten Signalsatz. Durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass im gewählten Temperaturbereich zwei Konformationsisomere von **62** im Gleichgewicht vorliegen.

Die Signalzuordnung der einzelnen Protonen beider Konformere wurde bei einer Temperatur von -40°C (233 K) in CDCl_3 unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Verfahren, wie COSY- und NOESY-Experimenten, getroffen. Das Verhältnis von **Konformer A** zu **Konformer B** beträgt bei -40°C ungefähr 4:1. Die spektroskopischen Daten beider Konformer sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>		<i>Zuordnung</i>	
Konformer A	Konformer B		
165.84	164.01	C-1	Kohlenstoffatome der C=N-Gruppen
155.97	157.02	C-4	
138.04	137.48	C-1' (1-Ph)	quartäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
135.48	136.74	C-1' (4-Ph)	
130.28, 130.10, 129.35, 128.69	128.62, 128.49, 128.45, 127.95	C-2'/C-3'/C-4' (1-Ph/4-Ph)	tertiäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
127.69, 127.66, 127.38, 126.79			
94.01	96.65	C-8a	quartäres aliph. Kohlenstoffatom
57.82	57.93	C-5a	Methinkohlenstoffatom
30.06	29.60	C-5	Methylenkohlenstoffatome
34.10	29.85	C-6	
22.92	23.82	C-7	
37.44	32.20	C-8	

Tab. 6: 125-MHz- ^{13}C -NMR-Daten des Konformerengemisches von **62**.

Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)		Zuordnung	
Konformer A	Konformer B		
12.46, bs, 1H	7.62, bs, 1H	Proton der Hydroperoxidgruppe	
7.83, d, 2H $^3J = 7.3$ Hz 7.37, d, 2H $^3J = 7.1$ Hz	7.94, m _c , 2H 7.74, m _c , 2H	H-2' (1-Ph/4-Ph)	Protonen der Phenylringe
7.41, m _c , 1H 7.28, m _c , 3H 7.22, m _c , 2H	7.50, m _c , 6H	H-3'/H-4' (1-Ph/4-Ph)	
2.50, m _c , 1H	3.34, m _c , 1H	H-5a	Methinproton
2.89, dd, 1H $^2J = 13.3$ Hz $^3J = 3.2$ Hz	2.92, dd, 1H $^2J = 14.3$ Hz $^3J = 4.9$ Hz	H-5'/H-5''	Methylenprotonen
2.70, dd, 1H $^2J = 13.3$ Hz $^3J = 13.9$ Hz	2.82, dd, 1H $^2J = 14.3$ Hz $^3J = 3.1$ Hz		
1.90, m _c , 1H 1.27, m _c , 1H	2.09, m _c , 1H 1.68, m _c , 1H	H-6	
1.47, m _c , 1H 1.37, m _c , 1H	1.72, m _c , 1H 1.65, m _c , 1H	H-7	
2.43, dd, 1H $^2J = 14.3$ Hz $^3J = 5.9$ Hz 1.58, m _c , 1H	2.20, m _c , 2H	H-8	

Tab. 7: 500-MHz- ^1H -NMR-Daten des Konformerengemisches von **62**.

Die genaue Zuordnung der Protonensignale erfolgt an Hand der vicinalen Kopplungen der H-5 Protonen mit dem H-5a Proton (s. Tab. 7 und Abb. 5).

Die 3J -Kopplung zwischen dem H-5a Proton und den H-5 Protonen unterscheiden sich deutlich in den beiden Isomeren. Im **Konformeren A** können wir eine *gauche*- und eine *anti*-Kopplung von 3.2 Hz und 13.9 Hz beobachten. Dagegen entsprechen die Kopplungskonstanten im **Konformeren B** mit den Werten von 4.9 Hz und 3.1 Hz jeweils einer *gauche*-Stellung der H-5 Protonen zum H-5a Proton^[53,57,58]. Dieser Sachverhalt wird durch die räumliche Darstellung der beiden Konformeren in Abbildung 4 verdeutlicht.

Die Kopplungskonstante der geminalen Kopplung zwischen H-5' und H-5'' beträgt in **Konformer A** 13.3 Hz und in **Konformer B** 14.3 Hz.

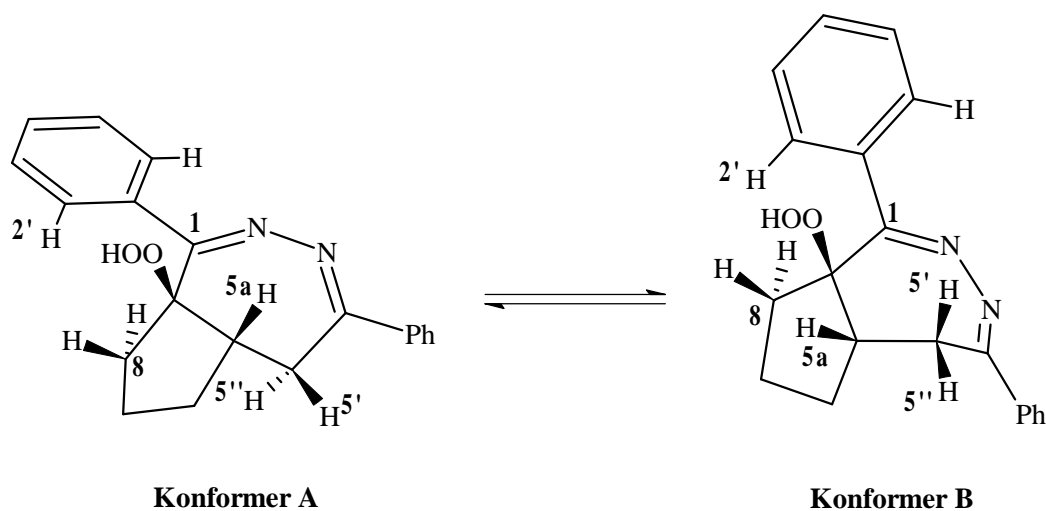


Abb. 4: Konformationsisomere des Hydroperoxides **62**.

In Abbildung 4 wird auch die relativ nahe Stellung der H-2' Protonen des 1-Phenylrings zu den H-8 Protonen deutlich. Die durch den 1-Phenylring erzeugte anisotrope magnetische Umgebung der H-8 Protonen insbesondere im **Konformeren A** kommt durch deren Aufspaltung im Protonenspektrum zum Ausdruck, was im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 5) deutlich zu sehen ist.

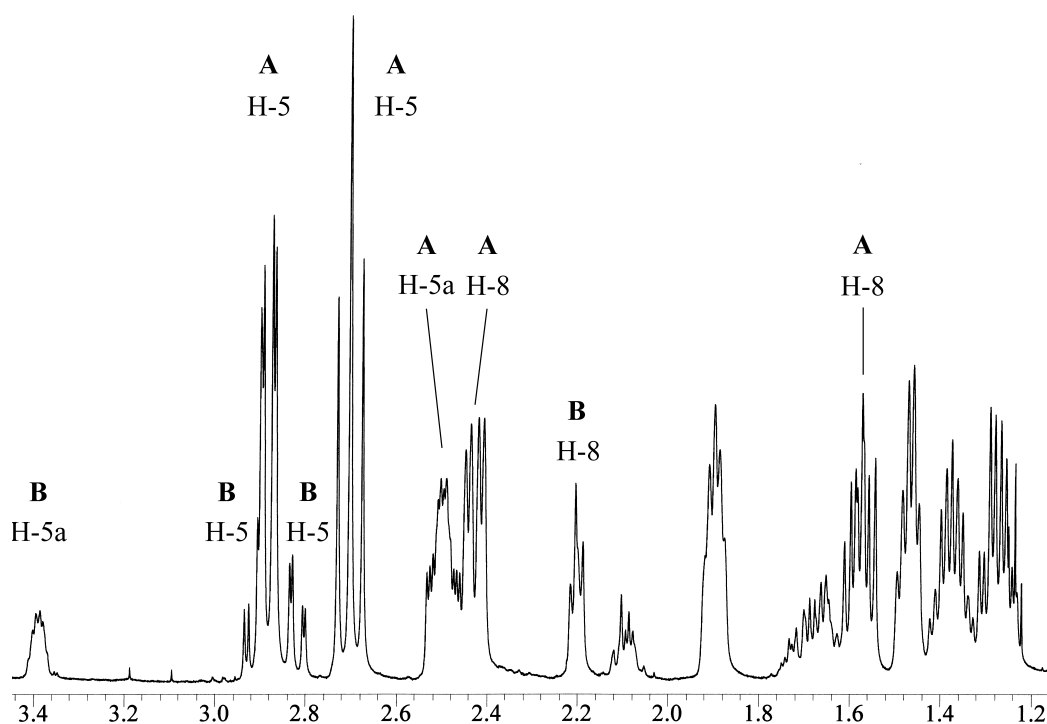


Abb. 5: Bereich $\delta = 3.4\text{--}1.2$ im 500-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **62** bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in CDCl_3 .

Im Temperaturbereich von 37 °C bis -40 °C (310-233 K) liegen die beiden **Konformeren A** und **B** in unterschiedlichen Gleichgewichtsverhältnissen vor. Sie wurden zur Ermittlung von thermodynamischen Daten herangezogen^[53,57-59].

Geht man vom einfachsten Gleichgewichtsfall aus:



so ergibt sich mit der Beziehung zwischen der Freien Enthalpie ΔG° und der Gleichgewichtskonstanten K, bzw. der Enthalpie ΔH° und der Entropie ΔS° :

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

Daraus lässt sich eine lineare Funktion zwischen $\ln K$ und $1/T$ formulieren:

$$\ln K = -(\Delta H^\circ/R) \cdot 1/T + \Delta S^\circ/R$$

Die Gleichgewichtskonstante K wurde aus den Verhältnissen der Integrale der getrennten Resonanzsignale des chemisch gleichen Protons bestimmt. In unserm Fall ist dies das Methinproton H-5a, das im ¹H-NMR-Spektrum des **Konformeren A** bei $\delta = 2.50$ und des **Konformeren B** bei $\delta = 3.34$ auftritt (s. Abb. 5). Dabei wird angenommen, dass sich der Betrag des Integrals proportional zur Konzentration des jeweiligen Isomeren [A] bzw. [B] in der Mischung verhält.

<i>T</i> [°C]	<i>T</i> [K]	<i>1/T</i> · 10 ³ [1/K]	<i>K</i>	<i>lnK</i>
37	310 ± 1	3.23 ± 0.01	1 ± 0.05	0 ± 0.05
0	273 ± 1	3.66 ± 0.01	0.606 ± 0.029	- 0.50 ± 0.05
- 10	263 ± 1	3.80 ± 0.01	0.486 ± 0.021	- 0.72 ± 0.04
- 25	248 ± 1	4.03 ± 0.02	0.332 ± 0.009	- 1.11 ± 0.03
- 40	233 ± 1	4.29 ± 0.02	0.240 ± 0.007	-1.43 ± 0.03

Tab. 8: Aus den NMR-Spektren entnommenen Daten.

Daraus ergibt sich folgende Auftragung:

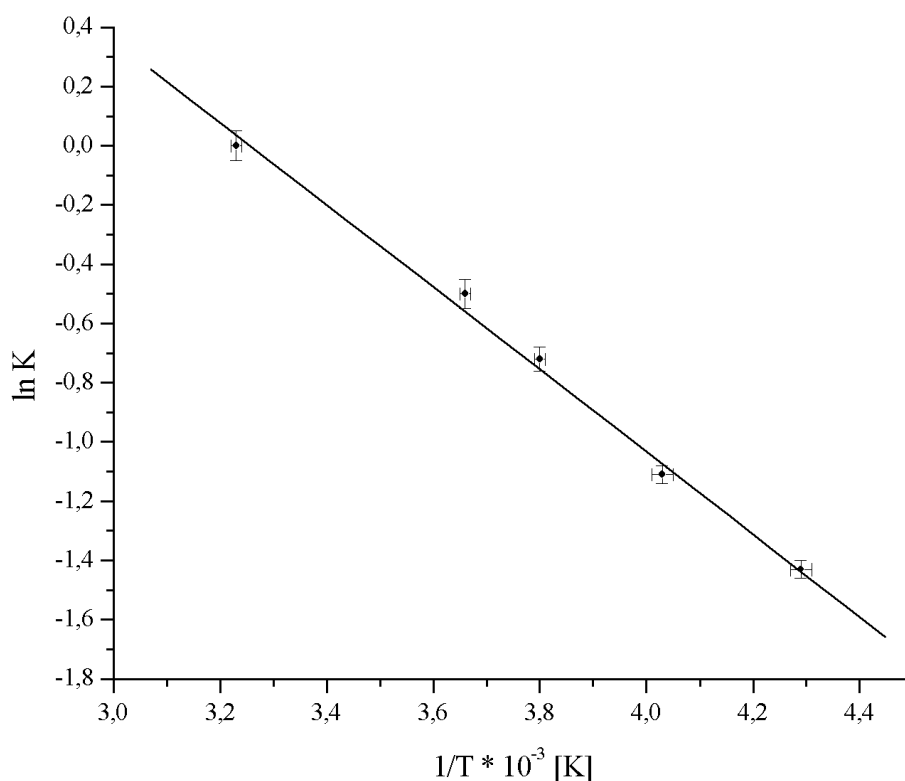


Abb. 6: Graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K mit Linearisierung und Fehlerbalken.

Nach linearer Regression wurde aus der Steigung der Geraden die Enthalpie ΔH° von $11,6 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$ und aus dem Achsenabschnitt die Entropie ΔS° von $37,7 \pm 1,7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ermittelt. Der Betrag des Korrelationskoeffizienten r^2 beträgt 0,994 und zeigt die gute Korrelation der Werte sowie die geringe Temperaturabhängigkeit der Enthalpie im verwendeten Temperaturbereich an.

Das **Konformer B** hat eine größere Enthalpie und Entropie als **Konformer A**. Aufgrund der größeren Entropie von **B** nimmt deren Konzentration in Lösung bei Erhöhung der Temperatur zu, die Konzentration von **A** dagegen ab.

Bei niedrigerer Temperatur liegt das Konformationsisomer bevorzugt vor, das thermodynamisch am günstigsten ist. Dies ist in unserem Fall das **Konformer A**, welches auch im Kristall vorliegt (vgl. Abb. 3, S. 29).

Die Bildung des Hydroperoxides **62** lässt sich durch die folgenden Überlegungen erklären:

Im Allgemeinen läuft die Bildung eines Hydroperoxides nach einem Radikalkettenmechanismus ab. Im Substratmolekül müssen aktivierte CH-Bindungen vorliegen sowie Radikalstarter zugegen sein. Im 1,2-Diazepin **50b** ist ein durch das benachbarte π -Elektronensystem aktiviertes α -Wasserstoffatom H-8a vorhanden (s. Schema 10). Der Luftsauerstoff als Diradikal startet die Kettenreaktion.

Dies zeigt die Tatsache, dass das Hydroperoxid **62** auch bei längerem Stehen einer Lösung des 1,2-Diazepins **50b** an der Luft ohne Chloranil (**57**) gebildet wird.

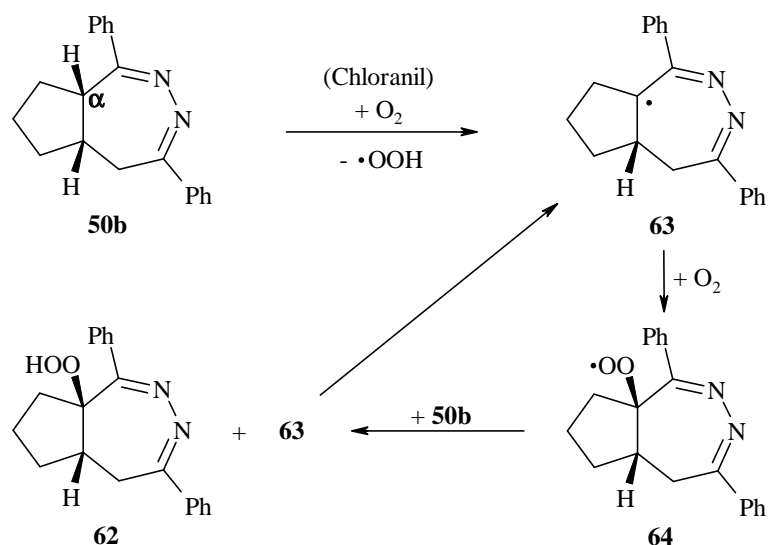
Genauso kann aber Chloranil (**57**) als Elektronen- sowie Protonenakzeptor als Radikalstarter fungieren, was D.H. Reid^[65] in seinem Artikel über Dehydrierungen mit Chinonen beschreibt. Es kommt vor allem dann zu Bildung von Radikalen, wenn diese durch benachbarte π -Elektronensysteme stabilisiert werden^[63].

Bei Verwendung von reinem Sauerstoff als Oxidationsmittel in Chloroform und bei gleichzeitiger Verwendung von AIBN als Radikalstarter oder Eisen-(III)-Ionen als Katalysator trat die Reaktion erst beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf 40 - 50 °C ein. Das Edukt **50b** reagierte erheblich schneller zum Hydroperoxid **62** ab. Jedoch nahmen Anzahl und Menge an Nebenprodukten soweit zu, dass die komplexen Reaktionsgemische nicht mehr aufgetrennt werden konnten.

- 5** Die optimalen Reaktionsbedingungen für die Bildung des Hydroperoxides **62** sind das 20 stündige Lufteinleiten in eine 0.0173 M Lösung von **50b** in Chloroform bei Raumtemperatur mit 5 mol% Chloranil (**57**). Hierbei wurden Ausbeuten von bis zu 96 % an Hydroperoxid **62** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erzielt.

Die Anwesenheit von Chloranil (**57**) beschleunigt die Reaktion ist aber nicht notwendig für die Bildung des Hydroperoxids **62**. Das kann an der Tatsache festgemacht werden, dass auch ohne Chloranil (**57**) das Hydroperoxid gebildet wird, allerdings nach viel längerer Reaktionszeit.

Für die Bildung des Hydroperoxids **62** wird der im folgenden Schema abgebildete Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.



Schema 10: Bildungsmechanismus des Hydroperoxids **62**.

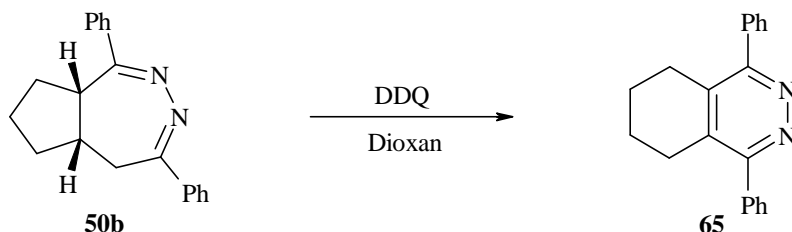
Im ersten Schritt findet die Übertragung eines Elektrons und eines Protons von **50b** auf ein Sauerstoff- oder auch Chloranilmolekül (**57**) statt. Es entsteht dabei ein mesomeriestabilisiertes Cyclopenta[*d*]1,2-diazepinradikal **63**. Im folgenden Reaktionsschritt reagiert ein Sauerstoffmolekül mit dem Radikal **63** zu dem Hydroperoxidradikal **64**, welches von einem Eduktmolekül **50b** ein Wasserstoffatom abstrahiert. Das dabei gebildete Cyclopenta[*d*]1,2-diazepinradikal **63** tritt wieder in die Reaktionskette ein (Schema 10).

Vermutlich ist die *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe in **62** energetisch günstiger, als die *trans*-Verknüpfung, obwohl aus einem planaren Radikal **63** beide Verknüpfungen möglich wären. Da wir keine Diastomeren von **62** isolieren konnten, gehen wir davon aus, dass aus thermodynamischen Gründen nur ein Enantiomerenpaar gebildet wird.

Da das Oxidationspotential von Chloranil (**57**) zur Dehydrierung des Cyclopenta[*d*]1,2-diazepins **50b** nicht ausreicht, setzten wir DDQ (**58**) ein, welches ein höheres Oxidationspotential besitzt^[63]. Im späteren Verlauf der Arbeit wurden noch Umsetzungen von **50b** mit N-Bromsuccinimid (NBS) und Brom durchgeführt.

2.1.3.2 Umsetzungen von **50b** mit DDQ (**58**), NBS und Brom

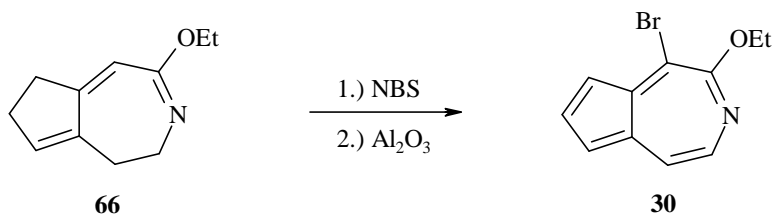
- 6 Beim Rühren des 1,2-Diazepins **50b** mit zwei Äquivalenten DDQ (**58**) in Dioxan und Raumtemperatur war eine vollständige Umsetzung des Eduktes nach 72 h erreicht. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnte durch SC lediglich das literaturbekannte^[66] 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-phthalazin (**65**) in 52 % Ausbeute isoliert werden.



Durch Erhitzen der Reaktionsmischung auf Siedetemperatur des Dioxans wurde schon nach 2 h die vollständige Umsetzung des Eduktes **50b** beobachtet. Allerdings wurden neben teerartigen Produkten nur noch 10 % an Tetrahydrophthalazin **65** isoliert.

Ein Vergleich der physikalischen und analytischen Daten von **65** mit denen der Literatur^[66] bestätigte die Struktur von **65**. Das Tetrahydrophthalazin **65** wurde bisher aus 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) über eine [4+2]-Cycloaddition mit Cyclohexanon in 58 % Ausbeute hergestellt^[66].

Eine weitere Möglichkeit, eine Doppelbindung in ein gesättigtes Kohlenstoffgerüst einzufügen, liegt in der radikalischen Halogenierung mit nachfolgender Eliminierung eines Hydrohalogenids. In diesem Zusammenhang berichteten M. Kimura^[34] über die Darstellung des 6-Azaazulenderivates **30**. Durch Bromierung des 2-Ethoxy-4,5,7,8-tetrahydro-cyclopenta[*d*]azepins (**66**) mit N-Bromsuccinimid (NBS) und anschließende Dehydrobromierung mit basischem Aluminiumoxid konnte das blaue 4-Brom-5-ethoxy-6-azaazulen (**30**) in einer Ausbeute von 4 % erhalten werden.



7, 8 Beim Versuch mit NBS oder Brom in Tetrachlorkohlenstoff^[61,67] unter Inertgas ein Bromatom in **50b** einzuführen, entstand ebenfalls das Tetrahydrophthalazin **65**, in Ausbeuten zwischen 63 und 72 %. Als Radikalstarter wurde in beiden Fällen AIBN eingesetzt.

Nach einer Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Dehydrierungsversuche mit DDQ, NBS und Brom wird ein möglicher Mechanismus zur Bildung des entstandenen Tetrahydrophthalazins **65** diskutiert.

<i>Dehydrierungsmittel</i>	<i>Lösungsmittel</i>	<i>Reaktionszeit</i>	<i>Temperatur</i>	<i>Ausbeute an 65</i>
2 Äq. DDQ	Dioxan	72 h	25 °C	52 %
2 Äq. DDQ	Dioxan	2 h	101 °C	10 %
1 Äq. NBS / (AIBN)	CCl ₄	2 h	77 °C	63 %
1 Äq. Br ₂ / (AIBN)	CCl ₄	10 min	77 °C	72 %

Tab. 9: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Dehydrierungsversuche von **50b**.

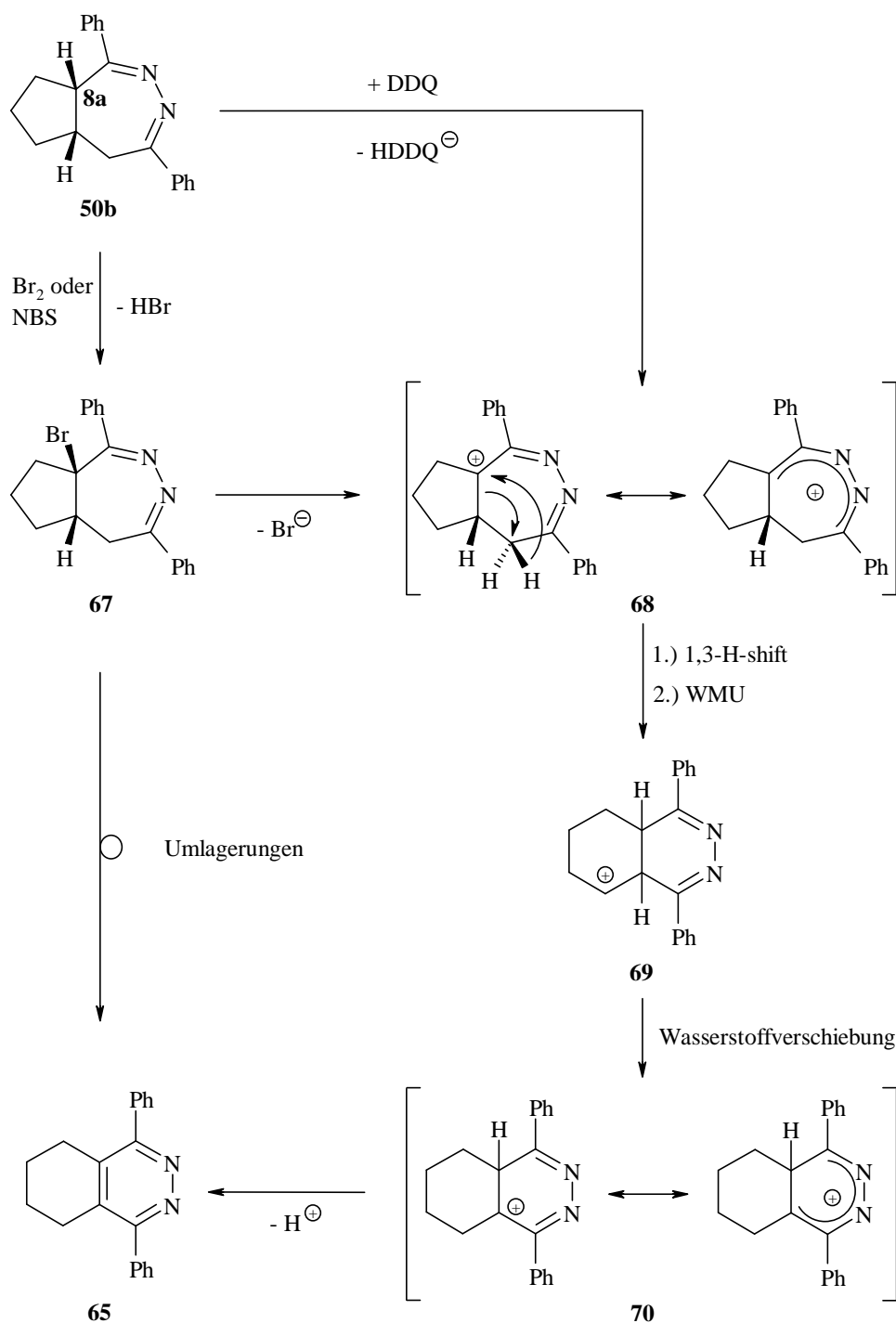
In der Literatur werden die Reaktionsmechanismen dieser beiden Dehydrierungsmethoden (Dehydrohalogenierung bzw. Dehydrierung mit Chinonen) zum Teil über kationische Zwischenstufen formuliert^[61,63,65,68]. Dagegen werden Bromierungen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in der Regel über einen Radikalmechanismus beschrieben^[67]. Bei allen Methoden sind Verschiebungen von Substituenten sowie Gerüstumlagerungen beobachtet worden.

Um einen radikalischen Reaktionsmechanismus auszuschließen, wurde das Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **50b** mit 0.25 Äq. AIBN in Tetrachlorkohlenstoff 10 min unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Es konnte keine Reaktion beobachtet werden. Gegen einen radikalischen Mechanismus spricht auch die Tatsache, dass bei der radikalischen Hydroperoxidbildung aus **50b** das Tetrahydrophthalazin **65** nicht entstand.

Verglichen mit Carbokationen lagern sich Radikale deutlich seltener um. Unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen wandern auch in Radikalen vor allem Aryl-, Vinyl- und Acylgruppen sowie andere ungesättigte Substituenten. Gesättigte Substituenten verschieben sich nur selten, da der verbrückte Übergangszustand einen energetisch ungünstigen Drei-Zentren/Drei-Elektronen-Bindungszustand darstellt.

Der Übergangszustand der radikalischen Wanderung ist daher im Vergleich zu dem der kationischen Umlagerungen ungünstiger^[69].

Anhand der Versuchsergebnisse halten wir einen Reaktionsmechanismus, wie er durch Schema 11 wiedergegeben ist, für den wahrscheinlichsten.



Schema 11: Reaktionsmechanismus der Bildung des Tetrahydrophthalazins **65**.

Im Hexahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **50b** wird das Methinproton an C-8a, welches zusätzlich durch das benachbarte π -Elektronensystem aktiviert ist, radikalisch durch ein Bromatom aus den Bromierungsreagenzien NBS bzw. Br₂ ersetzt. Diese bromierte Verbindung **67** ist nicht beständig und spaltet ein Bromidion ab unter Bildung des mesomeriestabilisierten Kations **68**. Dieses Kation kann auch durch formale Hydridübertragung auf ein Molekül DDQ aus **50b** gebildet werden^[61,63,65,68].

Durch Wasserstoffverschiebungen und eine Wagner-Meerwein-Umlagerung (WMU) gelangt man über **69** zum mesomeriestabilisierten Kation **70**. Durch Abspaltung eines Protons und somit unter Bildung eines energetisch günstigen aromatischen Sextetts wird das Terahydrophthalazin **65** gebildet.

Auf Grund des Reaktionsverhaltens von Cyclopent[*d*]1,2-diazepin **50b** gegenüber DDQ, NBS und Brom ist eine andere Vorgehensweise bei der Dehydrierung von **50b** notwendig. Es muss eine Methode zur Anwendung kommen, bei der keine kationischen Zwischenstufen während der Reaktion durchlaufen werden. Dehydrierungen mit Schwefel oder mit Edelmetall/Aktivkohle verlaufen nach Literaturangaben^[61,70] nicht über kationische Zwischenstufen. Dagegen müssen aber höhere Temperaturen bei der Reaktionsdurchführung in Kauf genommen werden.

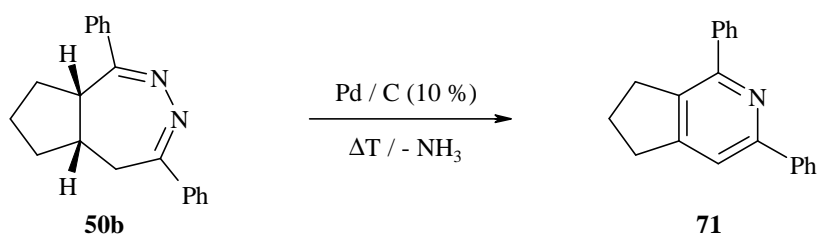
Wir entschlossen uns daher Versuche zur Dehydrierung von **50b** mit Schwefel sowie mit Palladium/Aktivkohle durchzuführen.

2.1.3.3 Versuche zur Dehydrierung von **50b** mit Schwefel sowie mit Palladium/Aktivkohle

- 9 Ein Versuch das Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **50b** durch langsames Erhitzen mit elementarem Schwefel^[61,70] ohne Lösungsmittel zu dehydrieren lieferte das Phthalazinderivat **65** in allerdings geringer Ausbeute von nur 13 %. Aus dem schwarzen teerartigen Rückstand der Reaktion konnte kein weiteres Produkt isoliert werden.

Eine weitere Möglichkeit, einen Carbo- oder Heterocyclus zu dehydrieren, ist das Erhitzen einer Hydrovorstufe mit Palladium oder Platin auf Aktivkohle. In der Literatur^[61] werden verschiedene Methoden mit oder ohne Lösungsmittel beschrieben.

- 10 Entsprechend führten wir einen Dehydrierungsversuch im Vakuum bei ca. 250 °C in einer Destillationsapparatur durch. Als Dehydrierungsmittel verwendeten wir Palladium auf Aktivkohle (10 %), welches wir mit dem Hexahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **50b** vermischten und langsam im Vakuum erhitzten. In der gekühlten Vorlage schied sich eine Verbindung in Form hellgelber Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 103-105 °C ab. Entgegen den Erwartungen handelte es sich nicht um das Tetrahydrophthalazin **65** sondern um 6,7-Dihydro-1,3-diphenyl-5*H*-[2]pyrindin (**71**).



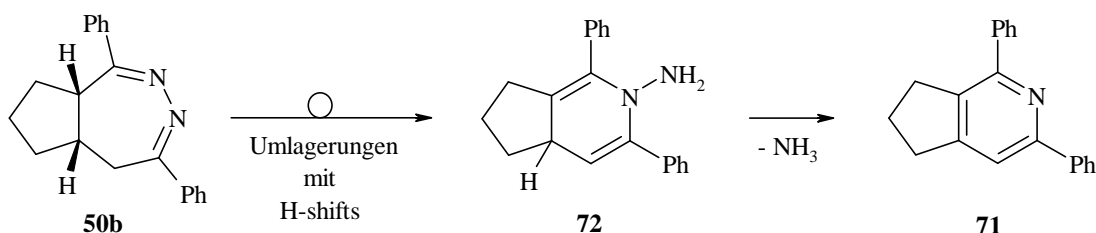
Die in der Literatur nicht bekannte Verbindung **71**, welche in einer Ausbeute von 35 % anfiel, wurde vollständig charakterisiert.

Das EI-Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 271$. Der Basispeak tritt bei $m/z = 270$ auf und kann einer deprotonierten Form der Verbindung **71** zugeordnet werden.

Zusammen mit der Elementaranalyse ergibt sich eine Summenformel von $C_{20}H_{17}N$, welche mit der angegebenen Struktur von **71** in Einklang steht.

Im 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **71** in CDCl_3 ist neben den Signalen der aromatischen Protonen der Phenylringe bei $\delta = 8.10$, 7.90 und 7.41 auch das aromatische Proton des Pyridinrings bei $\delta = 7.57$ zu beobachten. Die Protonen der Methylengruppen des Cyclopentanrings treten bei $\delta = 3.11$, 2.97 und 2.06 auf und zeigen vicinale Kopplungskonstanten von 7.3-7.5 Hz.

Für die Bildung des [2]Pyridins **71** wird folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Schema 12: Bildungsmechanismus des [2]Pyridins **71**.

Nach der Adsorption von **50b** auf der mit Palladiumatomen besetzten Aktivkohleoberfläche wird durch Wasserstoffverschiebungen und Umlagerungen unter Ringkontraktion das 2-Amino-[2]pyrindin **72** gebildet. Durch Abspaltung eines Ammoniakmoleküls aus **72** entsteht unter Bildung eines energetisch günstigen aromatischen Sextetts das Pyridin **71**.

Die vorangehenden Ergebnisse der Dehydrierungsversuche von **50b** zeigen, dass, abgesehen von der Bildung des Hydroperoxids **62** in Gegenwart von Chloranil (**57**), hauptsächlich Verbindungen entstehen, die im Molekülgerüst ein aromatisches Sextett beinhalten. Zwar konnte mit DDQ (**58**), NBS, Brom, Schwefel und Palladium/Aktivkohle jeweils eine weitere Doppelbindung eingeführt werden, doch führten diese ungezielten Dehydrierungen unter Umlagerungen zum Verlust der Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-Struktur.

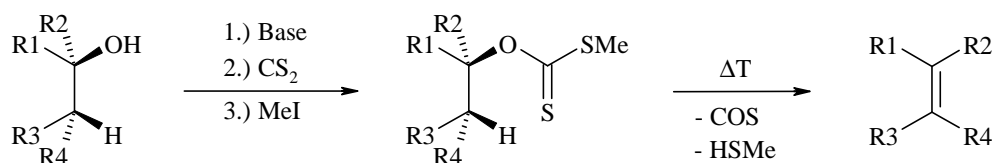
Diesen Ergebnissen schlossen sich Überlegungen zu einer gezielten Dehydrierung von **50b** unter Erhalt der Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-Struktur an.

2.1.4 Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins (73)

Ausgehend von Alkoholen können durch Dehydratisierung ungesättigte Verbindungen gebildet werden. Im Allgemeinen werden solche Eliminierungen säurekatalytisch nach E1 oder baseninduziert nach E2 durchgeführt.

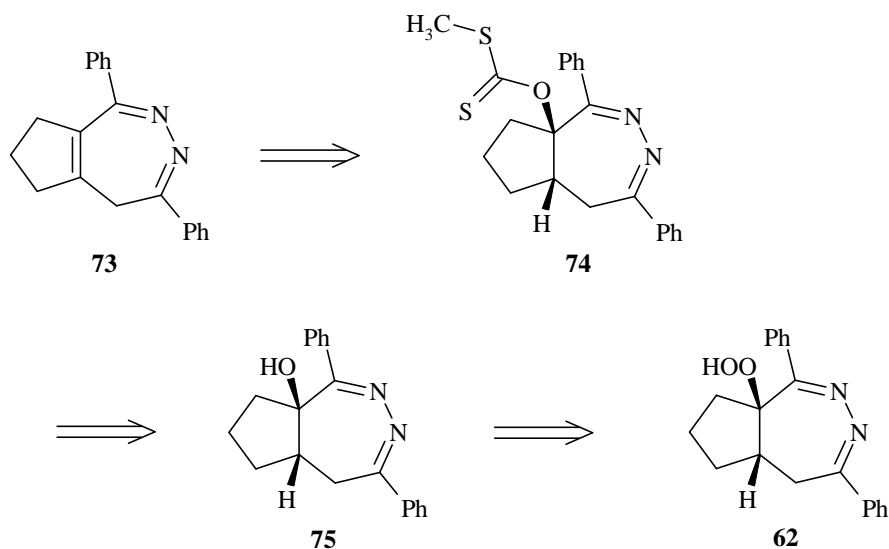
Bei Eliminierungen, die nach dem E1-Mechanismus ablaufen, werden intermediär Carbeniumionen gebildet, die sehr häufig zu Umlagerungen neigen. Eliminierungen nach dem E2-Mechanismus verlaufen besonders gut, wenn die Hydroxylfunktion in eine gute Abgangsgruppe (Tosylat- oder Triflatgruppe) umgewandelt wurde, und die austretenden Substituenten zueinander in *anti*-Stellung stehen.

Es können auch *syn*-Eliminierungen durchgeführt werden. Diese laufen meist ohne Zusatz von Säure bzw. Base und oft ohne Lösungsmittel jedoch bei erhöhter Temperatur ab. Die Pyrolyse von Xanthogensäureestern, auch als *Tschugaeff-Reaktion*^[71] bekannt, ist nur ein Beispiel dafür (Schema 13). Die *Tschugaeff-Reaktion* wird meist der Pyrolyse von Carbonsäureestern, Carbamaten und Carbonaten vorgezogen, da die Pyrolysetemperatur wesentlich niedriger ist^[72]. Dagegen besteht häufig die Schwierigkeit, die Xanthogensäureester zu isolieren und zu reinigen.



Schema 13: *syn*-Eliminierung von Wasser durch die *Tschugaeff-Reaktion*.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, das von uns erstmalig hergestellte Hydroperoxid **62** in den korrespondierenden Alkohol **75** überzuführen, diesen in den Xanthogensäureester **74** umzuwandeln, und dann im letzten Schritt durch eine *syn*-Eliminierung, das Tetrahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **73** darzustellen (Schema 14).



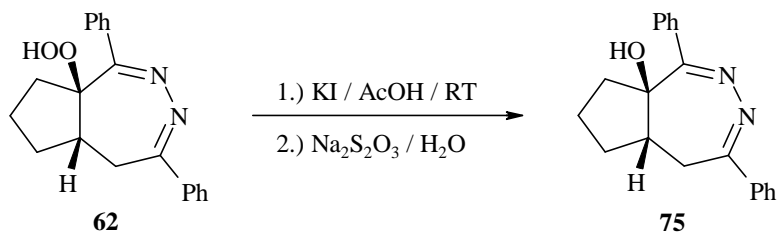
Schema 14: Retrosynthese des 1,2-Diazepins **73** aus dem Hydroperoxid **62**.

Im Allgemeinen können Hydroperoxide durch Reduktionsmittel in die Alkohole übergeführt werden. Als Reduktionsmittel kommen im Labor oft Kaliumiodid in Essigsäure oder Natriumsulfitlösungen (wässrig oder alkoholisch) zur Anwendung^[73].

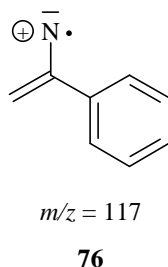
Zu Beginn unserer Untersuchungen verwendeten wir das schon von W. Treibs^[74] benutzte Verfahren mit Kaliumiodid in Eisessig. Das dabei entstehende elementare Iod wird durch Natriumthiosulfat reduziert.

W. Treibs Arbeiten konzentrierten sich auf die Einführung von Doppelbindungen in partiell hydrierten polycyclischen Aromaten. Dabei überführte er diese in die Hydroperoxide und reduzierte sie dann unter sauren Bedingungen. Dies hat den Vorteil, dass die als Zwischenstufen entstehenden Alkohole durch Eliminierung von Wasser in ungesättigte Verbindungen übergehen.

- 11** Die Umsetzung des Hydroperoxides **62** mit Kaliumiodid in Eisessig bei Raumtemperatur führte nach 30 minütigem Rühren und anschließender Reduktion des entstandenen Iods mit Natriumthiosulfatlösung zum 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-ol (**75**). Die Ausbeute der bei 153 °C schmelzenden farblosen Verbindung betrug nach säulenchromatographischer Aufarbeitung 82 %.



Ein EI-Massenspektrum des Alkohols **75** zeigt den Molpeak bei $m/z = 304$. Der Basispeak ist bei $m/z = 117$ sichtbar und kann dem Fragmention **76** zugeordnet werden.



Zusammen mit der Elementaranalyse ergibt sich eine Summenformel von $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$, die mit der angegebenen Struktur des Alkohols **75** übereinstimmt.

Zur vollständigen Strukturaufklärung von **75** wurden ein- und zweidimensionale NMR-Experimente durchgeführt. Die NMR-Spektren zeigen auch in diesem Fall wieder einige breite Signale, welche einen dynamischen Prozess (Konformationsisomerie) andeuten, wie bei den Vorstufen **50b** und **62**. Die Signalzuordnung der einzelnen Protonen wurde unter Zuhilfenahme von COSY- und NOESY-Experimenten getroffen. Die NMR-Daten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)</i>	<i>Zuordnung</i>	
7.90, m _c , 2H 7.60, m _c , 2H 7.32, m _c , 6H	H-2' (4-Ph) H-2' (1-Ph) H-3'/H-4' (1-Ph/4-Ph)	aromatische Protonen der Phenylringe
3.10, m _c , 1H	H-5a	Methinproton
2.88, dd, 1H $^2J = 13.8$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz 2.69, d, 1H $^2J = 13.8$ Hz	H-5' H-5''	Methylenprotonen und Proton der Hydroxygruppe
2.41, m _c , 1H 2.10, m _c , 1H 1.60, m _c , 5H	H-8 H-6 OH/H-6/H-8/H-7	

Tab. 10: 300-MHz- ^1H -NMR-Daten des Alkohols **75** in CDCl_3 .

<i>Chem. Versch. (δ)</i>	<i>Zuordnung</i>	
166.05 156.04	C-1 C-4	quartäre Kohlenstoffatome der C=N-Gruppen
137.18, 137.10	C-1' (1-Ph/4-Ph)	quartäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
129.92, 129.06, 128.84 128.52, 127.84, 126.65	C-2'/C-3'/C-4' (1-Ph/4-Ph)	tertiäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
84.19	C-8a	quartäres aliphatisches Kohlenstoffatom
63.41	C-5a	Methinkohlenstoffatom
37.23 30.03 29.71 23.55	C-8 C-5 C-6 C-7	Methylenkohlenstoffatome

Tab. 11: 75-MHz- ^{13}C -NMR-Daten des Alkohols **75** in CDCl_3 .

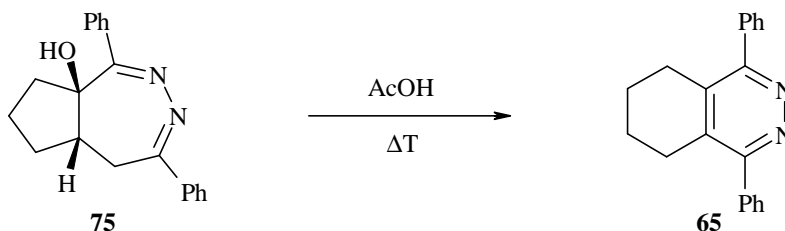
Das Kopplungsmuster des Spinsystems H-5/H-5a ist identisch zu dem des 1,2-Diazepin **50b**. Aufgrund der Signalbreite ist die vicinale Kopplung von ca. 3-4 Hz des H-5 Protons bei $\delta = 2.69$ nicht aufgelöst. Die geminale Kopplung der diastereotopen Protonen H-5 beträgt 13.8 Hz.

Wir gehen davon aus, dass sich an der *cis*-Verknüpfung des Fünfringes mit dem Siebenring in **75** nichts geändert hat, da ein Bindungsbruch zwischen C-5a und H-5a, bzw. C-8a und dem Sauerstoffatom bei den von uns verwendeten Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich ist.

- 12** Die Reduktion des Hydroperoxides **62** zum Alkohol **75** konnte auch mit Natriumsulfit in wässrigem Methanol durchgeführt werden. Dazu wurde das Reaktionsgemisch 1 h auf 60 °C erhitzt. Die Ausbeute am Hexahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **75** betrug nach Kristallisation 90 % und war damit größer als bei der Kaliumiodidreduktion; außerdem ist diese Methode einfacher durchzuführen.

Entgegen unseren Vermutungen trat bei der Reduktion der Hydroperoxidgruppe in **62** mit Kaliumiodid keine Eliminierung der entstandenen Hydroxygruppe im sauren Medium des Eisessigs auf.

- 13** Um zu überprüfen, ob sich die Hydroxygruppe von **75** sauer abspalten lässt und sich eine Doppelbindung bildet, wurde der Alkohol **75** 3 h in Eisessig zum Sieden erhitzt. Es konnte nach dieser Reaktionszeit der vollständige Umsatz von **75** festgestellt und nach Aufarbeitung einen farblosen Feststoff isoliert werden. Durch den Vergleich mit authentischem Material wurde die entstandene Verbindung als das Tetrahydrophthalazin **65** identifiziert. Die Ausbeute an **65** betrug dabei 72 %.

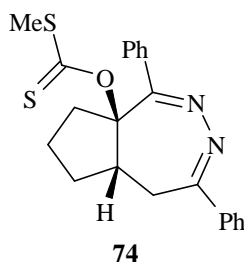


Durch die Essigsäure wird die Hydroxygruppe in **75** protoniert und bei erhöhter Temperatur Wasser abgespalten. Dabei entsteht das mesomeriestabilisierte Carbeniumion **68**, das gemäß Schema 11 (s. S. 39) zu **65** umlagert. Dieser Befund stützt den auf den Seiten 39-40 beschriebenen Reaktionsmechanismus für die Bildung des Phthalazinderivates **65** aus dem Hexahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins **50b**.

Da die Eliminierung von Wasser unter sauren Bedingungen zur Einführung einer Doppelbindung in **50b** ohne Umlagerung nicht möglich ist, gingen wir dazu über, den Alkohol **75** in ein Xanthogenat überzuführen, und durch Pyrolyse eine Doppelbindung zu bilden.

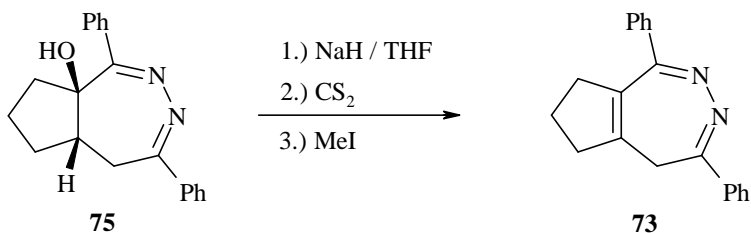
- 14** Nach einer Literaturvorschrift^[71] wurde der Alkohol **75** zuerst mit fünf Äq. Natriumhydrid in wasserfreiem THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Danach erfolgte der Zusatz von Schwefelkohlenstoff und nach mehrstündigem Rühren wurde Methyljodid zugesetzt. Nach mehrtätigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Reaktionsansatz aufgearbeitet. Es konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden, welcher bei 90-92 °C schmilzt.

Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt keinerlei typische Valenzschwingungsbanden für NH-, OH-, C=S- oder C=O-Gruppen. Dagegen ist bei 1625 cm⁻¹ die Schwingungsbande der C=N-Valenzschwingung zu sehen. Charakteristisch für einfach substituierte Benzolringe sind auch die zwei CH-wagging-Schwingungsbanden bei 769 cm⁻¹ und 699 cm⁻¹^[53]. Demnach konnte es sich nicht um den Xanthogensäureester **74** handeln.



Erst nach eingehenden massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen der isolierten Verbindung, die im Folgenden näher beschrieben werden, wurde die Struktur aufgeklärt.

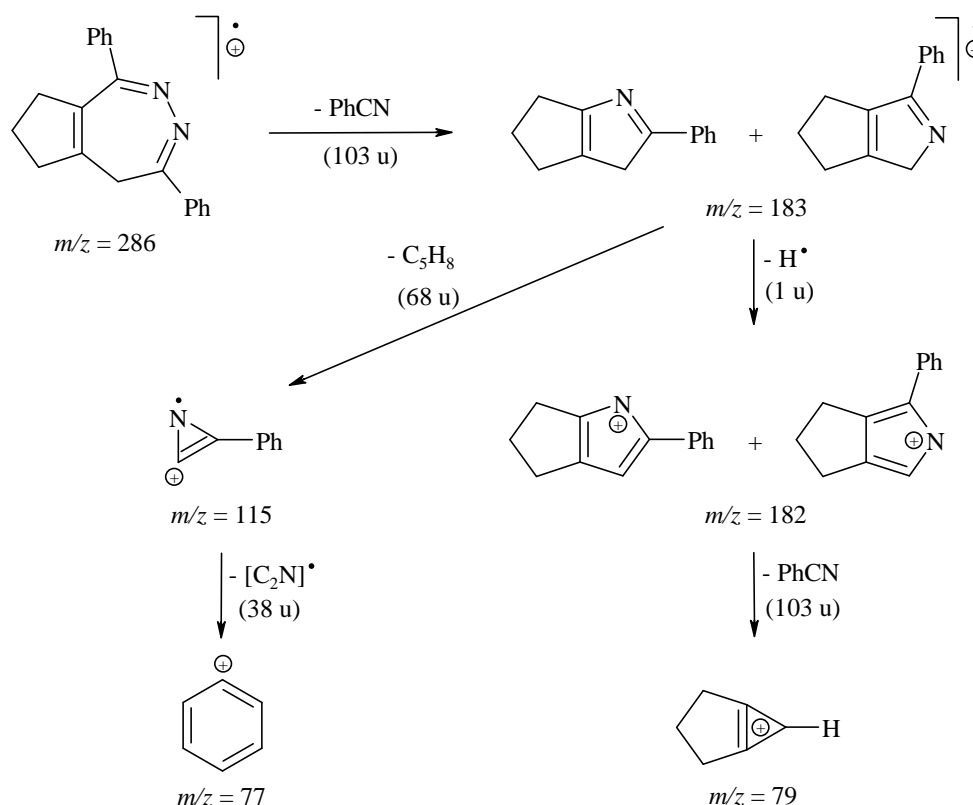
Entgegen den Erwartungen handelt es sich bei der Substanz um 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**73**), dessen Ausbeute 54 % betrug.



Die gewählten Reaktionsbedingungen sind für eine *syn*-Eliminierung nach Literaturangaben^[71] eigentlich zu mild. Vermutlich ist aber die Bildungstendenz der vierfach substituierten Doppelbindung groß genug, um die Reaktion bis zum Tetrahydrocyclopenta[*d*]1,2-diazepin **73** fortschreiten zu lassen.

Die im Folgenden aufgeführten Daten aus den Massenspektren und NMR-Experimenten von **73** sollen zusammen mit der Strukturzuweisung diskutiert werden.

Im EI-Massenspektrum von **73** tritt der Molpeak bei $m/z = 286$ auf, der auch gleichzeitig den Basispeak darstellt. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum des Molpeaks ergab eine experimentell ermittelte Masse von $m/z = 286.1497$ u. Der berechnete Wert für die Summenformel $C_{20}H_{18}N_2$ beträgt $m/z = 286.1470$ u. Schema 15 zeigt die wichtigsten Zerfälle im Massenspektrometer.



Schema 15: Fragmentierung von 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**73**).

Die breiten Resonanzsignale der NMR-Spektren deuten auch hier einen dynamischen Prozess an. Mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie gelang die Zuordnung der Signale.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int.</i>	<i>Zuordnung</i>	
7.92, m _c , 2H	H-2' (4-Ph)	aromatische Protonen der Phenylringe
7.76, m _c , 2H	H-2' (1-Ph)	
7.34, m _c , 6H	H-3'/H-4' (1-Ph/4-Ph)	
3.80, bs, 1H	H-5	Methylenprotonen
2.50, bs, 1H		
2.75, m _c , 3H	H-6/H-8	
2.35, bs, 1H	H-8	
2.00, bs, 2H	H-7	

Tab. 12: 500-MHz-¹H-NMR-Daten von **73** in CDCl₃.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>	<i>Zuordnung</i>	
156.28	C-1	quartäre Kohlenstoffatome der C=N-Gruppen
150.03	C-4	
137.94	C-1' (1-Ph)	quartäre Kohlenstoffatome
135.97	C-1' (4-Ph)	
148.04, 130.60	C-5a/C-8a	
129.94, 129.63, 128.82, 128.48, 127.59	C-2'/C-3'/C-4' (1-Ph/4-Ph)	tertiäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
35.78	C-6	Methylenkohlenstoffatome
33.07	C-8	
31.39	C-5	
23.82	C-7	

Tab. 13: 125-MHz-¹³C-NMR-Daten von **73** in CDCl₃.

Das Fehlen der Protonenresonanz einer Methingruppe im NMR-Spektrum und einer NH-Schwingungsbande im IR-Spektrum sind eindeutige Belege für die Vorliegen eines CH-Tautomerens des 1,2-Diazepinringsystems **73** gemäß Abbildung 7. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu den spektroskopischen Beobachtungen von J.T. Sharp^[44] an den isolierten Tetrahydro-cyclpenta[*d*]1,2-diazepinen **47**. Dessen Ergebnisse zeigen zwar auch die Existenz der CH-tautomeren Form, doch als 3*H*-1,2-Diazepin mit jeweils einer Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen und den Brückenkopfaten (s. S. 13).

Für die Zuordnung der Resonanzsignale ist das NOESY-Spektrum von entscheidender Bedeutung. Es zeigt einerseits die Nachbarschaft der *ortho*-Protonen H-2' des 4-Phenylrings zu H-5 und H-6 und andererseits auch die der *ortho*-Protonen H-2' des 1-Phenylrings zu H-8.

Auffällig ist auch die Diastereotopie der Methylengruppe C-5. Die Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 1.3$ ppm der beiden H-5 Protonen wird durch die magnetische Anisotropie der Doppelbindungen infolge der Wannenkonformation des Siebenrings erzeugt.

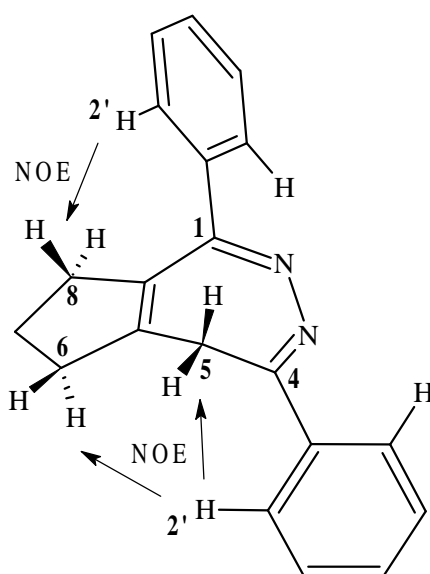


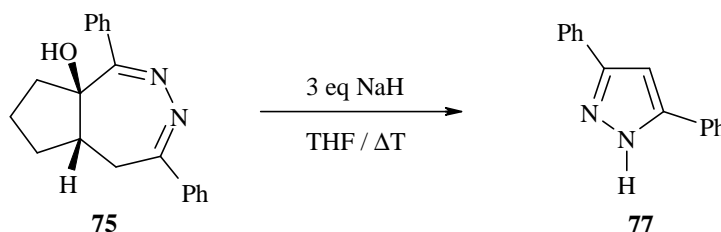
Abb. 7: Räumliche Struktur des 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins (**73**).

Der erfolgreichen Synthese des 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins (**73**) schlossen sich Versuche zur Erhöhung der Ausbeute an.

Bei der von uns gewählten Reaktionsfolge ist der erste Reaktionsschritt die Deprotonierung des Alkohols **75**. Darauf folgt die Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff zur Synthese des Xanthogensäuresalzes (s. S. 48).

Bisher wurden zum Deprotonieren fünf Äquivalente Natriumhydrid verwendet und die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine Verringerung der Äquivalente an Base führte dagegen nur zur teilweisen Umsetzung (43 %) des Alkohols **75** in der gesamten *Tschugaeff-Reaktion*.

- 15** Ein Erhitzen des Alkohols **75** mit drei Äquivalenten Natriumhydrid führte zur vollständigen Umsetzung in ein neues Produkt noch bevor Schwefelkohlenstoff zugesetzt wurde. Entgegen den Erwartungen konnte nur das literaturbekannte 3,5-Diphenylpyrazol (**77**)^[75] zu 86 % isoliert werden. Der Bildungsmechanismus von **77** bleibt ungeklärt. Aus dem Alkohol wird formal Cyclopentanon abgespalten.

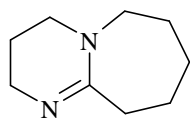
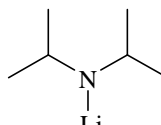


Auch ein Erhitzen nach Zugabe von Schwefelkohlenstoff führt zur Bildung des Pyrazols **77** und damit zur erheblichen Ausbeuteminderung am Zielprodukt **73**.

- 14** Bei Erhöhung der Äquivalente an Natriumhydrid auf zehn und Durchführung der gesamten Reaktionsfolge bei Raumtemperatur konnte die Ausbeute von 54 % auf 83 % gesteigert werden.

Um zu überprüfen, ob eine weitere Ausbeutesteigerung an **73** durch Veränderung der Reaktionsbedingungen möglich ist, verwendeten wir zur Deprotonierung verschiedene Basen.

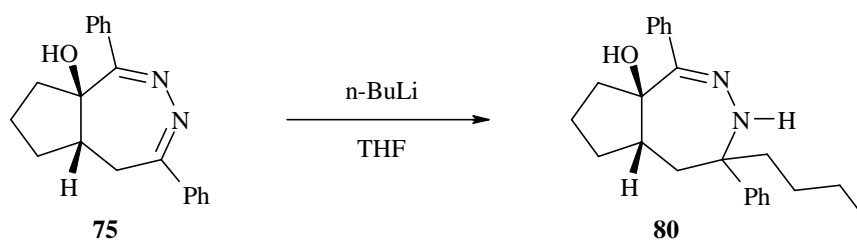
Zwei starke Basen, die gleichzeitig auch sterisch gehinderte Nucleophile darstellen, sind 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (**78**) und Lithiumdiisopropylamid (LDA) (**79**).

**78****79**

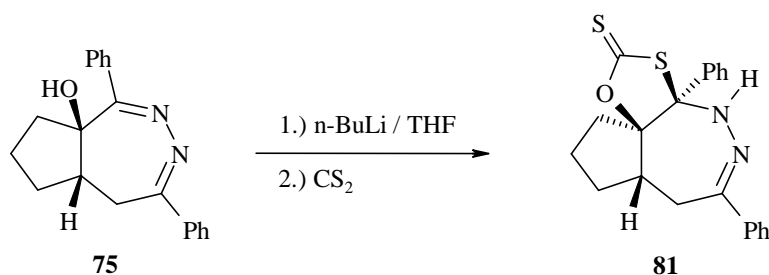
- 16** So wurde der Alkohol **75** direkt in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel mit einem Äquivalent DBU (**78**) 24 h unter Inertgas zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Methyljodid zur gelborangen Lösung und weiterem Erhitzen wurde durch DC-Kontrolle die Bildung des gewünschten Produktes **73** beobachtet. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnten 40 % des Eduktes **75** und nur 3 % Tetrahydro-1,2-diazepin **73** isoliert werden.
- 17** Bei der Umsetzung des Alkohols **75** mit einem Äquivalent LDA (**79**) in THF und nachfolgender Zugabe von Schwefelkohlenstoff und Methyljodid konnten lediglich 32 % Edukt **75** wiedergewonnen werden. Das gewünschte Produkt **73** wurde nicht gefunden.

Abschließend wurde n-Butyllithium (n-BuLi) als wesentlich stärkere Base, im Vergleich zu DBU und LDA, zum Deprotonieren des tertiären Alkohols **75** eingesetzt. Dabei muss auf die Anzahl der Äquivalente an Base besonders geachtet werden, da n-BuLi gleichzeitig als Nucleophil reagieren kann.

- 18** Dies zeigt die Reaktion von **75** mit überschüssigen n-BuLi (2.5 Äq.) in THF bei -100 °C ohne Zugabe von Schwefelkohlenstoff. So wird zu 92 % das Additionsprodukt 4-Butyl-3,4,5,5a,6,7,8,8a-octahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-ol (**80**) gebildet. Die in der Literatur unbekannte Verbindung **80** wurde vollständig charakterisiert.



19a Verwendet man hingegen nur ein Äquivalent *n*-BuLi und setzt dann im zweiten Schritt Schwefelkohlenstoff zu, so entsteht erneut ein unerwartetes Produkt. Neben 22 % Edukt **75** konnten wir mit 66 % das 3a,6-Diphenyl-4,7,7a,8,9,10-hexahydro-3a*H*-cyclopenta[*d*]1,3-oxathio[4,5-*c*]1,2-diazepin-2-thion (**81**) gewinnen. Die neue Verbindung enthält drei Stereozentren. Abgebildet ist das (3a*R*, 7a*S*, 10a*R*)-Isomere. Die Nummerierung der Atome erfolgt gemäß der IUPAC-Nummerierung und ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Da das Edukt **75** als Racemat eingesetzt wurde, entsteht auch **81** als Racemat.



Die Struktur des Tricyclus **81** wurde durch die NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Die Signalzuordnung der einzelnen Protonen wurde unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Verfahren wie COSY- und NOESY-Experimenten getroffen. Die NMR-Daten sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>	<i>Zuordnung</i>	
211.64	C-2	quartäres Kohlenstoffatom der C=S-Gruppe
168.28	C-6	quartäres Kohlenstoffatom der C=N-Gruppe
139.79	C-1' (3a-Ph)	quartäre Kohlenstoffatome der Phenylringe
136.53	C-1' (6-Ph)	
130.39, 129.43	C-4'	tertiäre Kohlenstoffatome der Phenylringe (3a-Ph/6-Ph)
128.74, 128.68	C-3'	
127.23, 126.88	C-2'	
108.41	C-10a	quartäre aliphatische Kohlenstoffatome
87.96	C-3a	
40.57	C-7a	Methinkohlenstoffatom
33.10	C-7	Methylenkohlenstoffatome
32.05, 31.96	C-8/C-10	
20.26	C-9	

Tab. 14: 125-MHz- ^{13}C -NMR-Daten von **81** in CDCl_3 .

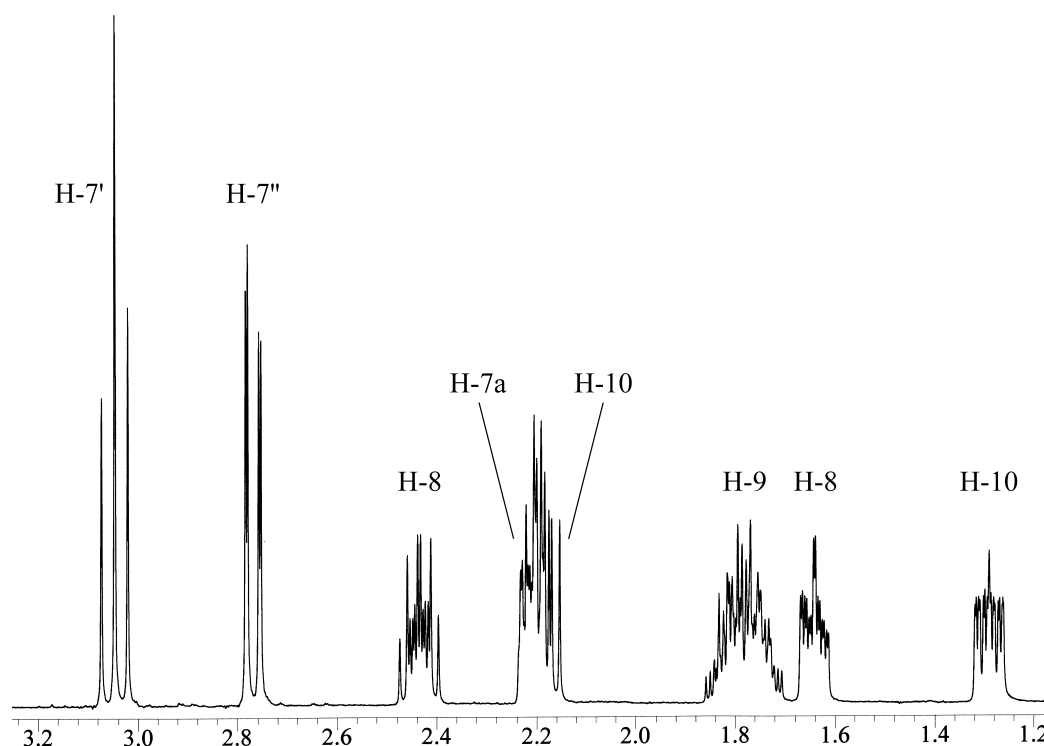


Abb. 8: Bereich der aliph. Protonen des ^1H -NMR-Spektrums von **81**.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)</i>	<i>Zuordnung</i>	
7.75, m _c , 4H 7.42, m _c , 6H	H-2' (3a-Ph/6-Ph) H-3'/H-4' (3a-Ph/6-Ph)	aromatische Protonen der Phenylringe
5.86, s, 1H	NH	Aminoproton
3.05, dd, 1H $^2J = 13.2\text{ Hz}$, $^3J = 13.2\text{ Hz}$ 2.77, dd, 1H $^2J = 13.3\text{ Hz}$, $^3J = 2.1\text{ Hz}$	H-7' H-7''	Methylenprotonen und Methinproton
2.44, m _c , 1H	H-8	
2.20, m _c , 2H	H-10/H-7a	
1.78, m _c , 2H	H-9	
1.64, m _c , 1H	H-8	
1.28, m _c , 1H	H-10	

Tab. 15: 500-MHz- ^1H -NMR-Daten von **81** in CDCl_3 .

Abbildung 8 zeigt einen Ausschnitt des 500-MHz- ^1H -NMR-Spektrums von **81**. An Hand der aus diesem Spektrum entnommenen Kopplungskonstanten der H-7 Protonen, und Molekülmodellbetrachtungen (s. Abb. 9) an **81**, kann die in Lösung vorliegende Konformation von **81** gedeutet werden.

Die 3J -Kopplung zwischen H-7' und H-7a von 13.2 Hz zeigt die typische *anti*-Stellung der Protonen an. Dagegen ist der Wert der 3J -Kopplung zwischen H-7'' und H-7a von 2.1 Hz typisch für eine *gauche*-Stellung. Die geminale Kopplung der H-7 Protonen beträgt 13.2 Hz.

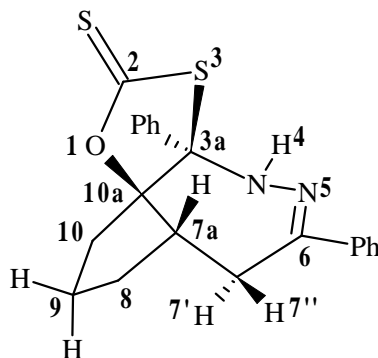
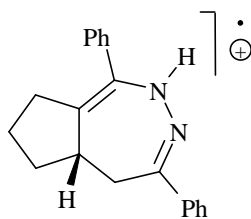


Abb. 9: Räumliche Struktur des Tricyclus **81**.

Im IR-Spektrum von **81** ist die sehr intensive NH-Valenzschwingung bei 3241 cm^{-1} zu sehen. Darüber hinaus sind noch charakteristische Valenzschwingungen der C=S-Doppelbindung bei 1185 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} zu beobachten^[53].

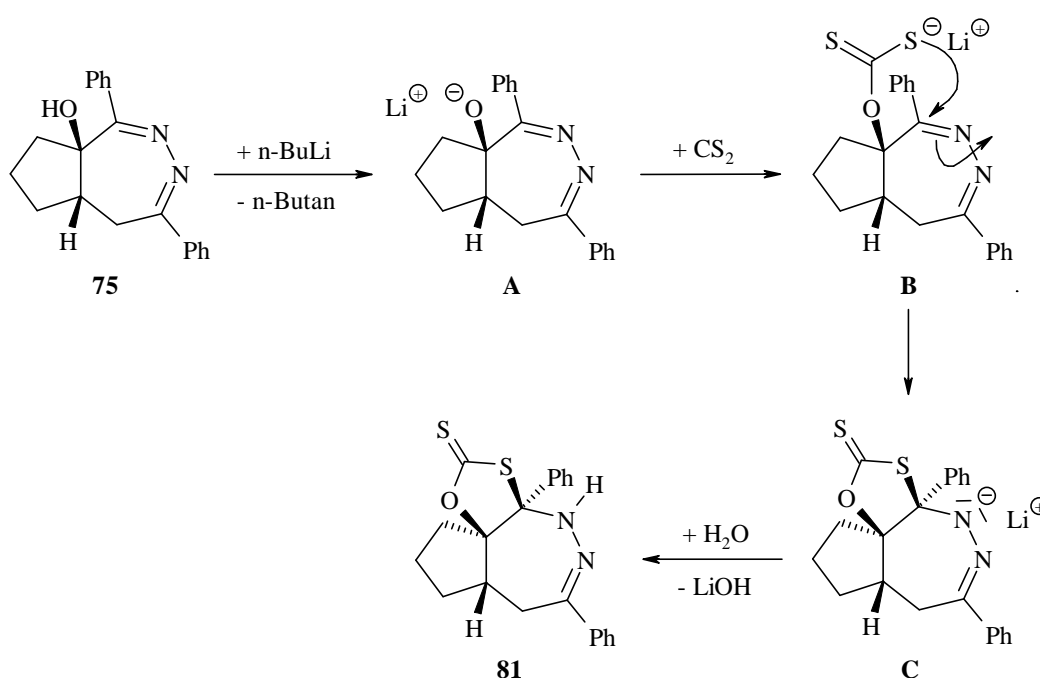
Ein EI-Massenspektrum des Tricyclus **81** zeigt den Molpeak bei $m/z = 380$, der hochaufgelöst einen Wert von $m/z = 380.1029$ u liefert. Der berechnete Wert für die Summenformel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$ beträgt $m/z = 380.1017$ u. Der Basispeak tritt bei $m/z = 288$ auf und kann dem Fragmentation **82** zugeordnet werden. Eine Elementaranalyse bestätigt zusätzlich die ermittelte Summenformel von Verbindung **81**.



$m/z = 288$

82

Die Orientierung der drei Ringe im Tricyclus **81** kann an Hand eines Reaktionsmechanismus erklärt werden (Schema 16). Die Hydroxygruppe des Alkohols **75** wird durch die Base deprotoniert, und es entsteht das Lithiumalkoholat **A**, das mit dem Schwefelkohlenstoff zum Lithium-Xanthogenat **B** reagiert. Das negativ geladene Schwefelatom greift nun von oben nucleophil das Kohlenstoffatom der am nächsten liegenden C=N-Doppelbindung an. Dadurch muss der 1,3-Oxathiolan-Ring mit dem Siebenring *cis*-verknüpft sein. Die Orientierung des anderen Fünfrings verändert sich nicht. Nach wässriger Aufarbeitung entsteht aus der Verbindung **C** der Tricyclus **81**.

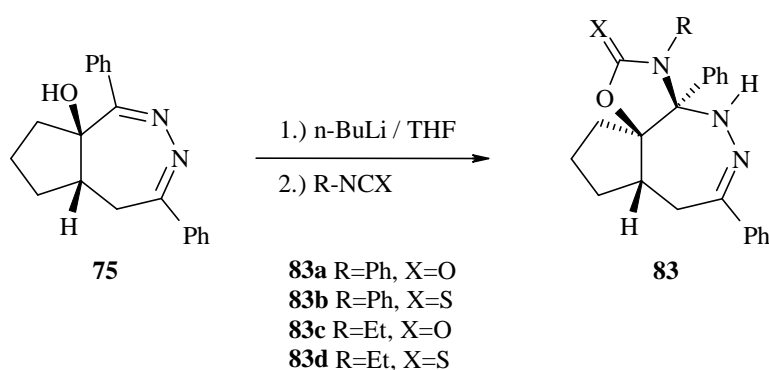


Schema 16: Bildungsmechanismus von **81** aus dem Alkohol **75**.

Bei der *Tschugaeff-Reaktion* unter Verwendung von Natriumhydrid als Base konnte die Bildung des Cyclopenta[*d*]1,3-oxathio[4,5-*c*]1,2-diazepin-2-thions **81** nicht beobachtet werden. Warum in diesem Fall das entstehende Natrium-Xanthogenat nicht cyclisiert, bleibt offen.

2.1.5 Umsetzungen des Alkohols **75** mit Isocyanaten und Isothiocyanaten

19b-e Das unerwartete Ergebnis der Synthese des Tricyclus **81** regte uns zur Umsetzung von schwefelkohlenstoffanalogen Verbindungen mit dem Alkohol **75** unter den gleichen Reaktionsbedingungen an. Es wurden dabei sowohl aromatische als auch aliphatische Isocyanate bzw. Isothiocyanate eingesetzt. Es konnten weitere vier in der Literatur unbekannte tricyclische Verbindungen synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Ausbeuten und Produktdaten sind in Tabelle 16 aufgelistet.



Verbindung	Nr.	Summenformel	Ausbeute	Schmp.
3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>]1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-on	83a	C ₂₇ H ₂₅ N ₃ O ₂	77 %	196 °C (Et ₂ O)
3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>]1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-thion	83b	C ₂₇ H ₂₅ N ₃ OS	66 %	202 °C (Et ₂ O)
3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>]1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-on	83c	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O ₂	42 %	198 °C (Et ₂ O)
3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[<i>d</i>]1,3-oxazolo[4,5- <i>c</i>]1,2-diazepin-2-thion	83d	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ OS	61 %	183 °C (Et ₂ O)

Tab. 16: Ausbeuten der Tricyclen **83**.

Die Summenformeln konnten durch Elementaranalysen abgesichert werden.

Die jeweilige Struktur der Tricyclen **83** wurde wie bei **81** durch die NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Die Signalzuordnung der einzelnen Protonen wurde unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Experimenten getroffen. In allen Fällen liegen Racemate vor.

Die IR-Spektren der Verbindungen **83** zeigen eine intensive Bande für die NH-Valenzschwingung bei 3239-3300 cm^{-1} . Bei den Verbindungen **83a** und **83c** ist die Bande für die C=O-Streckschwingung bei 1754 bzw. 1737 cm^{-1} , bei den Verbindungen **83b** und **83d** die für die C=S-Streckschwingung bei 1298 bzw. 1270 cm^{-1} zu beobachten.

Die Massenspektren zeigen die Signale für das jeweilige Molekölion. In den Spektren der Tricyclen **83b** und **83d** tritt der Basispeak bei $m/z = 288$ auf und kann ebenfalls dem Fragmention **82** zugeordnet werden (s. S. 56).

Von Verbindung **83b** konnte ein für eine Röntgenstruktur geeigneter Einkristall gezüchtet und vermessen werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit acht Molekülen pro Elementarzelle. Der Abstand des Atoms N(2) zum Atom N(3) eines benachbarten Moleküls in der Elementarzelle beträgt 323 pm. Dieser Wert entspricht typischen Abständen von Wasserstoffbrücken zwischen Stickstoffatomen ($\text{N-H} \cdots \text{N}$)^[64].

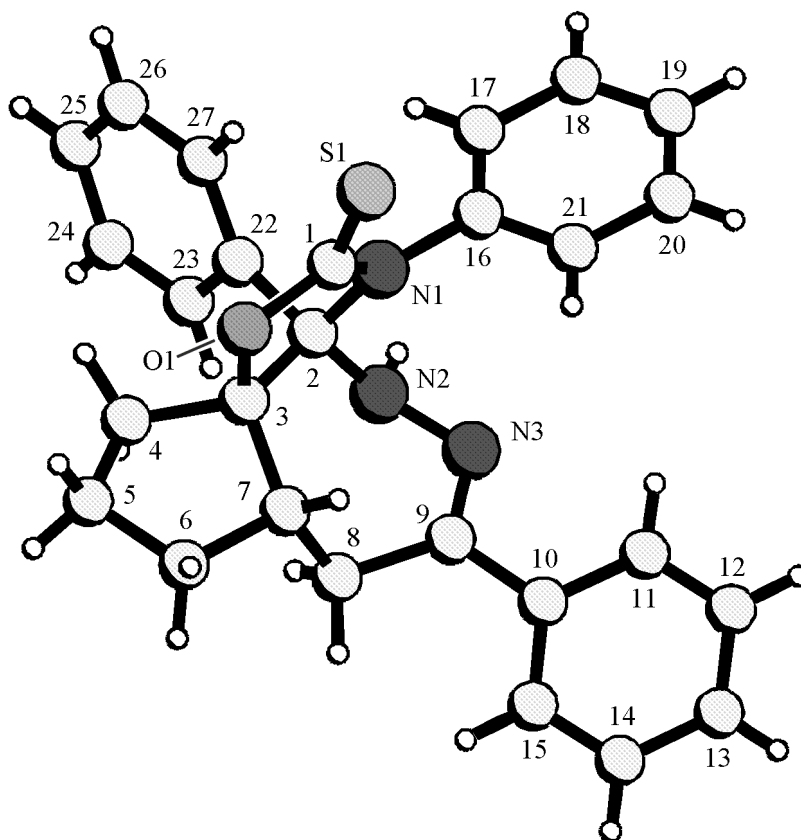


Abb. 10: Röntgenstruktur von 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[*d*]1,3-oxazolo[4,5-*c*]1,2-diazepin-2-thion **83b**. Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der IUPAC-Nummerierung.

Das brückenbildende Proton der intermolekularen Wasserstoffbrücke hat dabei nach den Röntgenstrukturdaten von **83b** (s. Anhang) einen kürzeren Abstand zu N(2). Wie aus Abbildung 10 ersichtlich, sind der Cyclopentan- und der 1,3-Oxazolring mit dem 1,2-Diazepinring jeweils *cis*-verknüpft.

Besonders interessant an der Röntgenstruktur von **83b** ist der Bindungsabstand der C(1)-N(1)-Bindung von 135.2 pm. Diese Bindung ist gegenüber einer typischen C-N-Einfachbindung [C(2)-N(1) = 149.4 pm] verkürzt aber gegenüber einer typischen C=N-Doppelbindung [C(9)-N(3) = 128.1 pm] verlängert, was für einen partiellen Doppelbindungscharakter der C(1)-N(1)-Bindung spricht, und auf einen hohen sp^2 -Charakter von N(1) hinweist. Die damit verbundene Einebnung der pyramidalen Geometrie des Stickstoffs ist auch an den drei Bindungswinkeln von N(1) (111.5° , 123.9° , 124.5°) zu sehen, die in der Summe 360° ergeben.

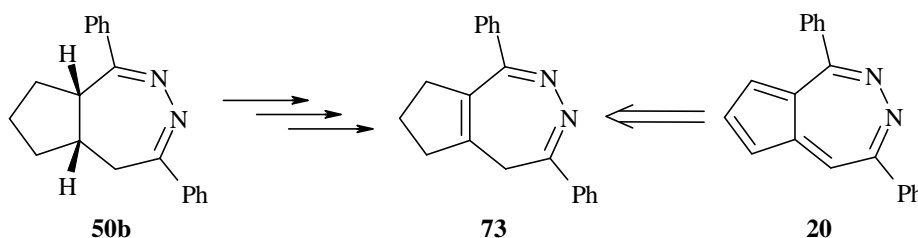
In den ^{13}C -NMR-Spektren von **83** zeigt sich dieser partielle Doppelbindungscharakter an den chemischen Verschiebungen des Kohlenstoffatoms C-2 [Röntgenstruktur = C(1)]. Die Werte sind in allen vier Fällen hochfeldverschoben im Vergleich zu typischen δ -Werten von isolierten C=O- bzw. C=S-Gruppen. Für die C=O-Gruppe entnimmt man dem jeweiligen Spektrum einen Wert von $\delta = 157.28$ (**83c**) bzw. $\delta = 155.53$ (**83a**). Die C=S-Gruppe hat eine chemische Verschiebung von $\delta = 187.38$ (**83b**) bzw. $\delta = 186.41$ (**83d**). Im Vergleich zu dem entsprechenden Kohlenstoffatom aus Verbindung **81**, das eine chemische Verschiebung von $\delta = 211.64$ aufweist, ist dies eine Hochfeldverschiebung von ca. $\Delta\delta = 25$ ppm (s. Tab. 14, S. 54). Diese stärkere Abschirmung an C-2 kann durch die Erhöhung der Elektronendichte am Kohlenstoffatom infolge des positiven mesomeren Effekts des Stickstoffatoms erklärt werden^[53,57,76].

Ein weiteres Charakteristikum der Tricyclen **83** sind die Kopplungskonstanten der H-7 Protonen in den ^1H -NMR-Spektren der jeweiligen Verbindung, welche den Torsionswinkel zu dem H-7a Proton anzeigt. Die Kopplungskonstante des H-7'' Protons von $^3J = 2.1\text{--}2.5$ Hz beschreibt eine *gauche*-Stellung zum H-7a Proton. Die *anti*-Stellung des H-7' Protons zum H-7a Proton zeigt sich durch eine Kopplungskonstante von $^3J = 11.9\text{--}12.4$ Hz. Die geminale Kopplung der H-7 Protonen beträgt $^2J = 13.7\text{--}13.9$ Hz.

Die erhaltenen 5 tricyclischen Strukturen **81**, **83** sind in der Literatur nicht bekannt und stellen ein neues Verknüpfungsmuster von bekannten Heterocyclen dar.

2.1.6 Reaktionen des Tetrahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins **73**

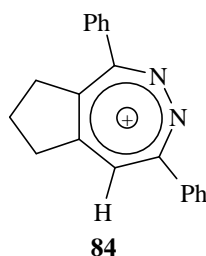
Nach der erfolgreichen Einführung einer weiteren Doppelbindung in den Siebenring von **50b** sollte zur Synthese von **20** versucht werden, mit oxidativer Dehydrierung weitere Doppelbindungen in den Bicyclus **73** einzuführen.



Schema 17: Synthese des 5,6-Diazaazules **20** ausgehend von **50b**.

Nach R.G. Harvey^[61] kann mit Trityliumtetrafluoroborat (Ph_3CBF_4) ebenfalls dehydriert werden. Dabei wird im ersten Schritt formal ein Hydridion auf das Trityliumion übertragen. Es sollte untersucht werden, ob mit Trityliumtetrafluoroborat auch ein heterocyclisches System, wie das 1,2-Diazepin **73**, dehydriert werden kann.

- 20** Die mehrtägige Umsetzung von **73** mit Trityliumtetrafluoroborat in Dichlormethan unter Argon bei Raumtemperatur führte nicht zu dehydrierten Verbindungen. Neben Edukt, das in 37 % wieder zurückgewonnen wurde, konnten keine charakterisierbaren Produkte isoliert werden. Auch die Bildung eines 1,2-Diazepiniumions der Struktur **84** konnte nicht beobachtet werden.

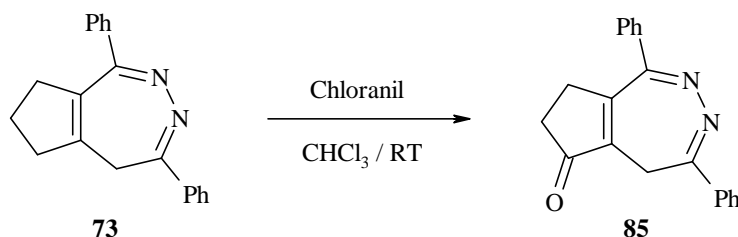


Es ist davon auszugehen, dass der 1,2-Diazepinring in **73** für eine Oxidation mit dem Trityliumion zu elektronenarm ist.

In einem weiteren Versuch wurde DDQ (**58**) als Oxidationsreagenz eingesetzt. Mit zwei Äquivalenten DDQ in THF bei Raumtemperatur reagierte das Edukt **73** innerhalb von 3 h vollständig ab, doch konnten neben teerartigen Substanzen keine charakterisierbaren Verbindungen isoliert werden.

Aufgrund des geringeren Oxidationspotentials von Chloranil (**57**) gegenüber DDQ untersuchten wir anschließend die Oxidation mit Chloranil^[61,63,65].

- 21** Die Umsetzung des Tetrahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepins **73** mit zwei Äquivalenten Chloranil in Chloroform bei Raumtemperatur zeigte nach 24 h die vollständige Reaktion zu einem neuen Produkt. Nach Aufarbeitung konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden. Durch eingehende spektroskopische Untersuchungen und einer massenspektrometrischen Analyse wurde die Substanz als 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**85**) identifiziert.



Im FT-IR-Spektrum von **85** ist eine sehr intensive Bande bei 1707 cm^{-1} sichtbar, welche der Streckschwingung der konjugierten C=O-Doppelbindung der Cyclopentenon-Teilstruktur zugeordnet werden kann.

Im EI-Massenspektrum tritt der Molpeak bei $m/z = 300$ auf, der gleichzeitig auch den Basispeak darstellt. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum des Molpeaks ergab eine experimentell ermittelte Masse von $m/z = 300.1233$ u. Der berechnete Wert für die Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ beträgt $m/z = 300.1262$ u und lässt sich mit der von uns angegebenen Struktur und der korrekten Elementaranalyse in Einklang bringen.

Die ein- und zweidimensionalen NMR-Spektren wurden bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (253 K) in CDCl_3 aufgenommen, da aufgrund eines dynamischen Prozesses (Konformationsisomerie) die Resonanzsignale bei Raumtemperatur zu breit sind.

Mit Hilfe von COSY- und NOESY-Experimenten konnte die räumliche Struktur aufgeklärt werden. Dabei wird auch deutlich, welche der vier Methylengruppen in **73** zur Ketogruppe oxidiert wurde.

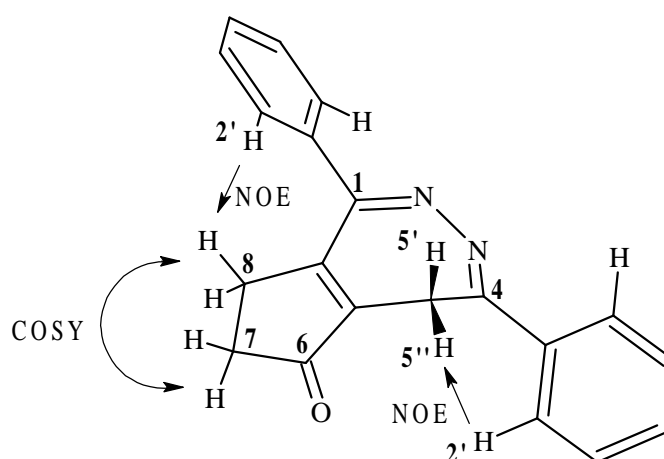


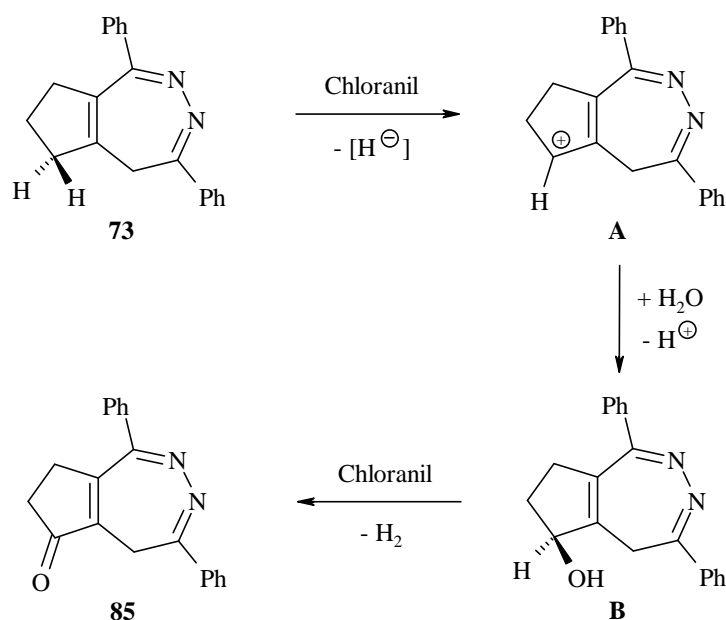
Abb. 11: Räumliche Struktur des 1,2-Diazepins **85**.

In den Spektren fällt die sehr große Aufspaltung von $\Delta\delta = 1.90\text{ ppm}$ der isolierten Methylengruppe C-5 auf. Da der ungesättigte Siebenring eine Wannenkonformation einnimmt, ist dadurch das H-5' Proton bei $\delta = 2.40$ aus der Ringebene herausgedreht. Somit bewirken Anisotropieeffekte des Phenylrings und der Carbonylgruppe auf H-5'' bei $\delta = 4.30$ dessen große Tieffeldverschiebung im Vergleich zu H-5'. Das Kopplungsmuster des Resonanzsignals von H-5'' (Dublett, $^2J = 13.2\text{ Hz}$) verdeutlicht nochmals die Diastereotopie und Isolation der C-5 Methylengruppe in der Molekülstruktur.

Die beiden benachbarten Methylengruppen C-7 und C-8 zeigen im (H,H)-COSY-Experiment die entsprechenden Korrelationssignale. Die Nähe der H-5 und H-8 Protonen zu den *ortho*-Protonen H-2' der beiden Phenylringe wird durch die jeweiligen NOE-Effekte im NOESY-Experiment sichtbar.

Diese spektroskopischen Zusammenhänge beweisen, dass sich die Carboxylgruppe in 6-Position im Molekül **85** befindet.

Die unerwartete Bildung des Ketons **85** kann analog einem Mechanismus von R.G. Harvey^[77] erklärt werden, der die gezielten Ketonsynthesen mit dem Oxidationsmittel DDQ in Dioxan/H₂O beschreibt.



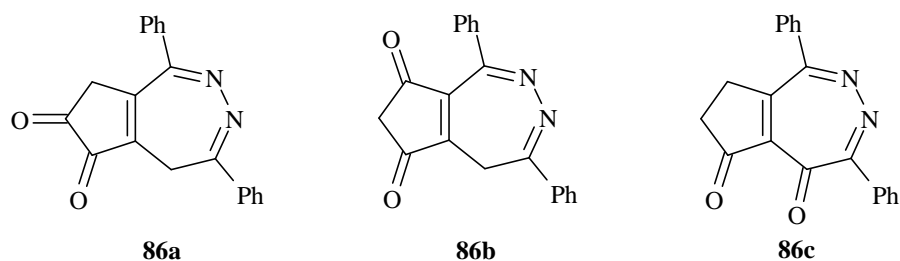
Schema 18: Reaktionsmechanismus der Bildung des Ketons **85**.

Im ersten Schritt wird das 1,2-Diazepin **73** durch Chloranil (**57**) zum Kation **A** oxidiert. Durch die nachfolgende Wasseranlagerung entsteht der Alkohol **B**, welcher im letzten Schritt durch Chloranil zum Keton **85** oxidiert wird (Schema 18). Dabei werden zwei Äquivalente Chloranil und ein Äquivalent Wasser benötigt.

Bei der sich anschließenden gezielten Herstellung von **85** wurde festgestellt, dass bei sehr kleinen Reaktionsansätzen die Wassermenge in dest. Chloroform ausreicht. Bei größeren Ansätzen muss Wasser zugegeben werden. Die Ausbeute an **85** schwankte je nach Größe des Reaktionsansatzes zwischen 52-73 %.

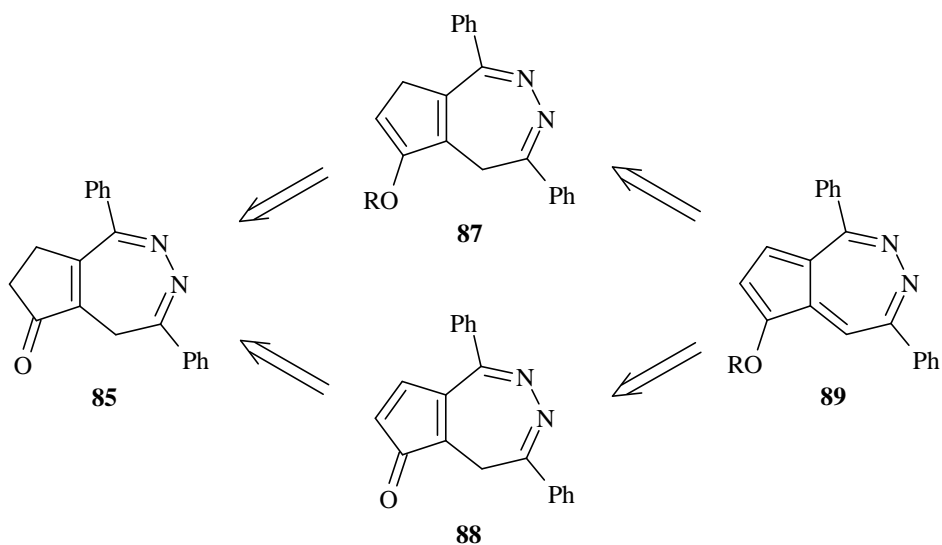
Führt man die Reaktion in wasserfreiem THF oder Chloroform in einer Inertgasatmosphäre unter sonst identischen Bedingungen durch, so wird die Bildung des Ketons **85** nicht beobachtet und das eingesetzte Edukt **73** zurückerhalten.

Bei Verwendung von vier Äquivalenten Chloranil unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen sank die Ausbeute an **85** auf 41 %. Zusätzliche Oxidationsprodukte, wie eines der möglichen Diketone **86a-c**, konnten aber nicht isoliert werden.



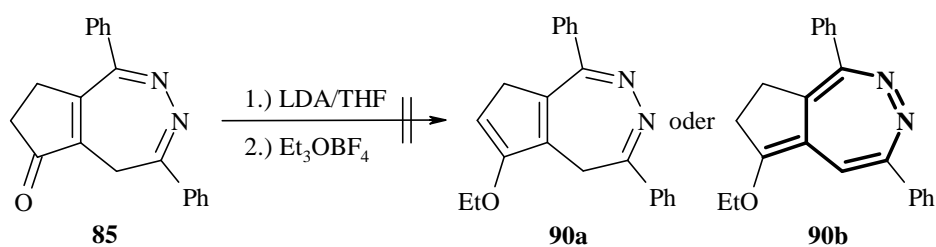
Durch die Bildung des Ketons **85** sind wir dem Zielmolekül einen Schritt näher gekommen. Es konnte zwar keine Doppelbindung in **73** eingeführt werden, doch wurde ein weiteres Kohlenstoffatom oxidiert.

Um ausgehend von **85** zu dem vollständig ungesättigten Bicyclus, einem 5,6-Diazaazulensystem **89**, zu gelangen, sollte durch Tautomerisierung und Dehydrierung versucht werden, noch zwei Doppelbindungen einzuführen. Wie in Schema 19 gezeigt, sind dabei zwei verschiedene Reihenfolgen der Syntheseschritte über die Verbindungen **87** bzw. **88** denkbar.



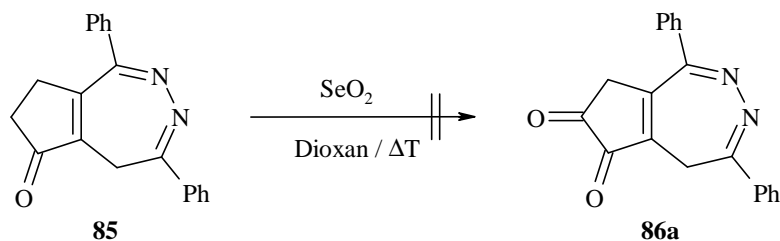
Schema 19: Retrosynthetische Analyse zur Bildung des 5,6-Diazaazulensystems **89**.

- 22** In Anlehnung an Literaturangaben^[78] versuchten wir **85** mittels LDA und Triethyloxoniumtetrafluoroborat (Et_3OBF_4) zu O-alkylieren und damit das Molekül in eine beständige Enolform überzuführen. Unter den dabei möglichen tautomeren Formen des Produktes **90** wäre aus physikalisch chemischer Sicht besonders das Tautomere **90b** mit dessen diazaheptafulvenoiden Teilstruktur interessant. Doch gelang eine O-Alkylierung unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nicht. Es konnten lediglich 40 % des Eduktes **85** zurückgewonnen werden.

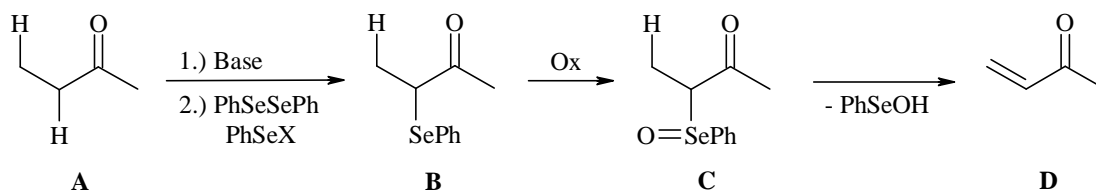


Im weiteren Verlauf entschieden wir uns, die Einführung der restlichen Doppelbindungen über Oxidationsreaktionen zu erzielen. Dabei erschien es sinnvoll, zunächst die aktivierte Methylengruppe in Nachbarschaft der Ketogruppe zu oxidieren.

- 23** Mit Selendioxid als Oxidationsreagenz können 1,2-Diketone aus Ketonen dargestellt werden^[79]. So reagierte auch das Keton **85** mit Selendioxid in Dioxan bei Erwärmen vollständig ab, doch wurden neben elementarem Selen nur teerartige, nicht zu charakterisierende Produkte erhalten. Das 1,2-Diketon **86a** konnte damit auf diesem Weg nicht dargestellt werden.



Eine elegante literaturbekannte Methode zur Einführung einer Doppelbindung in Nachbarschaft einer Ketogruppe wird in einem Übersichtsartikel von H.J. Reich^[80] beschrieben und an Schema 20 verdeutlicht. Nach Deprotonierung des α -Kohlenstoffatoms einer Carbonylverbindung **A** und Umsetzung mit Diphenyldiselenid oder einem Phenylselenenylhalogenid wird die erhaltene Selenverbindung **B** oxidiert. Das Oxid **C** reagiert unter β -Eliminierung zu einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung **D**.

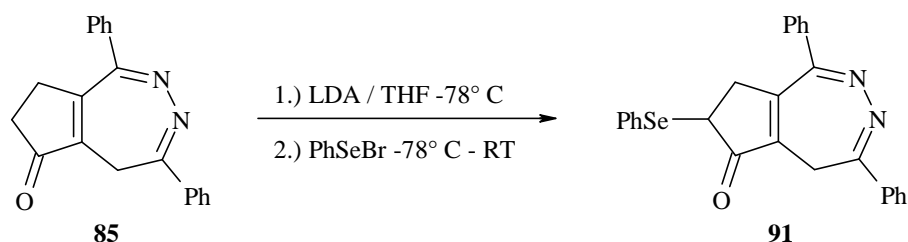


Schema 20: Synthese von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Hilfe von Selenverbindungen.

- 24** In Analogie wurde das Keton **85** bei -78°C in THF unter Inertgasatmosphäre zuerst mit LDA umgesetzt. Nach 30minütiger Reaktion gaben wir eine Lösung von Phenylselenenylbromid in THF langsam zu und erwärmten die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur. Nach 1.5 h Reaktionszeit erfolgte die Aufarbeitung und wir konnten anhand eines Dünnschichtchromatogramms die Bildung neuer Produkte beobachten.

Neben nicht umgesetztem Edukt (38 %) konnte auch Diphenyldiselenid (60 % bezogen auf eingesetztem Phenylselenenylbromid) isoliert werden.

Tatsächlich wurde auch das gewünschte in der Literatur nicht bekannte 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**91**) in 33 % Ausbeute erhalten.



Im EI-Massenspektrum sind die Molpeaks bei $m/z = 458/456/454$ zu sehen, die im Verhältnis zueinander das natürlichen Vorkommen der Selenisotope wiedergeben. Ein hochaufgelöstes Massenspektrum des Molpeaks $m/z = 456$ ergab eine experimentell ermittelte Masse von $m/z = 456.0644$ u. Der berechnete Wert für die Summenformel $C_{26}H_{20}N_2OSe$ beträgt $m/z = 456.0741$ u und lässt sich mit der von uns angegebenen Struktur in Einklang bringen.

Im FT-IR-Spektrum ist unter anderem die sehr intensive Schwingungsbande der C=O-Doppelbindung bei 1700 cm^{-1} zu sehen.

Die Struktur der Selenverbindung **91** wurde durch die NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Bei Raumtemperatur in $CDCl_3$ sind sowohl im 1H -NMR- als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei Signalsätze zu beobachten, was auf die Existenz einer Mischung aus zwei chemisch sehr ähnlichen Verbindungen **A** und **B** hinweist (s. Abb. 12). Die Signalzuordnung der einzelnen Protonen wurde unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Verfahren, wie COSY-, und NOESY-Experimenten, getroffen.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)</i>		<i>Zuordnung</i>	
91A	91B		
8.00-6.75, m, 15H + 15H		Protonen der Phenylringe	
4.29, d, 1H $^2J = 13.2\text{ Hz}$	4.27, d, 1H $^2J = 13.4\text{ Hz}$	H-5	Methylenprotonen
2.37, dt, 1H $^2J = 13.3\text{ Hz}$ $^5J_{5,8} = 2.1\text{ Hz}$	2.35, d, 1H $^2J = 13.6\text{ Hz}$		
3.83, mc, 1H	4.03, dd, 1H $^3J_{7,8} = 6.7\text{ Hz}$ $^3J_{7,8} = 2.0\text{ Hz}$	H-7	Methinproton
3.02, mc, 2H	3.57, dd, 1H $^2J = 19.2\text{ Hz}$ $^3J_{7,8} = 2.0\text{ Hz}$	H-8	Methylenprotonen
	2.55, d, 1H $^2J = 19.2\text{ Hz}$		

Tab. 17: 500-MHz- 1H -NMR-Daten der Konformeren **A** und **B** von **91** in $CDCl_3$.

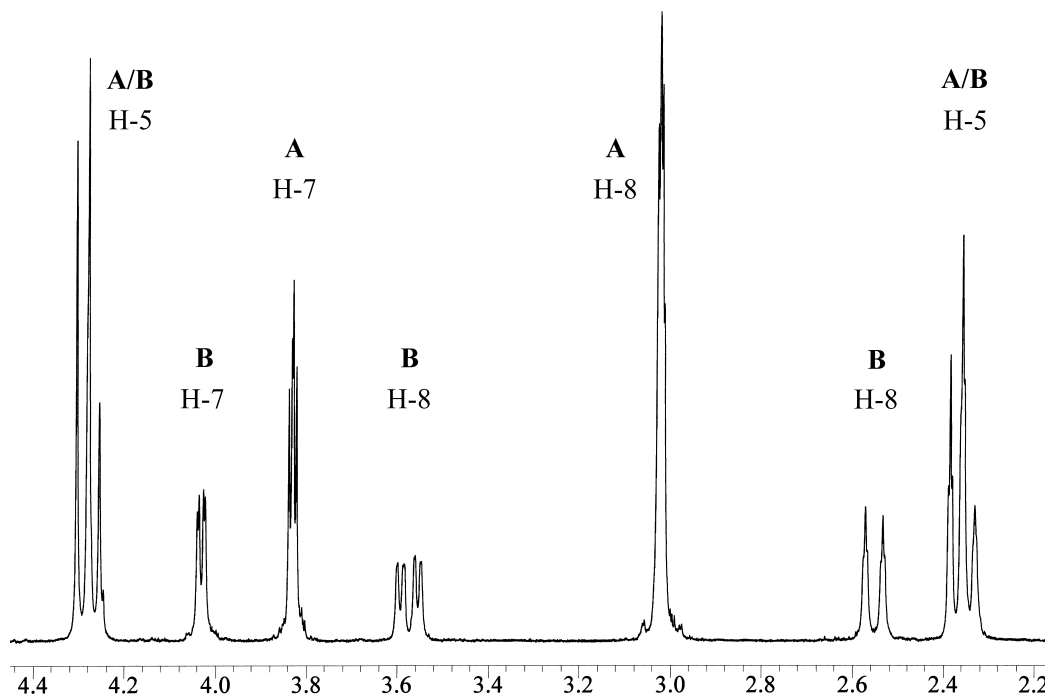


Abb. 12: Bereich der aliphatischen Protonen des ^1H -NMR-Spektrums von **91A** und **91B** in CHCl_3 .

Aufgrund des Stereozentrums an C-7 liegt **91** als Enantiomerenpaar vor. Enantiomere sind durch die von uns durchgeführten NMR-Experimente nicht unterscheidbar. Allerdings liegt der Siebenring in **91** nicht planar vor, sondern nimmt eine Wannenkonformation ein. Aufgrund der Kombination dieser beiden geometrischen Gegebenheiten innerhalb des Moleküls ist die Inversion des Siebenrings nicht mehr entartet und man kann unter bestimmten Temperaturverhältnissen zwei Signalsätze mit unterschiedlichen Intensitäten in den NMR-Spektren beobachten.

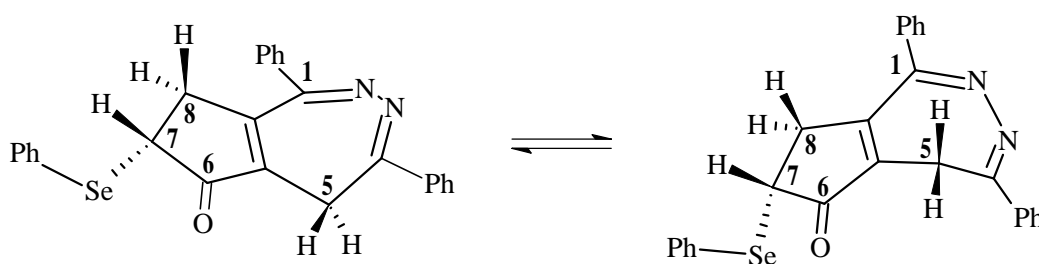


Abb. 13: Gleichgewicht zwischen den diastereomeren Konformeren **A** und **B** von **91**.

In diesem Fall liegen also für jedes Enantiomere von **91** prinzipiell zwei spektroskopisch unterscheidbare Konformere vor, die in einem Gleichgewicht stehen. Diesen dynamischen Prozess beobachten wir besonders deutlich in den ^1H -NMR-Spektren, die bei verschiedenen Temperaturen -30 bis 130 °C (243 bis 403 K) in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ aufgenommen wurden.

Bei Raumtemperatur befinden sich die Moleküle im Bereich des langsamen bzw. „seltenen“ Austauschs^[59] der Protonen. Dadurch kommt es zu zwei Signalsätzen im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 12). Bei Temperaturen zwischen 100 und 130 °C liegt der Übergangsbereich zwischen langsamen und schnellen Austausch und die Signale koaleszieren. Oberhalb von 130 °C befinden sich die Moleküle im Bereich des schnellen bzw. „häufigen“ Austauschs^[59] der Protonen, dadurch ist nur noch ein gemittelter Signalsatz zu sehen.

Solche Austauschprozesse können auch in einem phasenempfindlichen NOESY-Experiment beobachtet werden. Wird bei einem phasenempfindlichen NOESY-Experiment die Phase der Diagonalsignale positiv eingestellt, treten bei kleinen Molekülen Korrelationssignale, die von NOE-Effekten herrühren, mit negativer und Korrelationssignale, welche von Austauschprozessen herrühren, mit positiver Phase auf^[81].

Alle Methylen- und Methinprotonen der beiden Konformeren von **91** zeigen mit ihren Austauschpartnern Korrelationssignale mit positiver Phase im phasenempfindlichen NOESY.

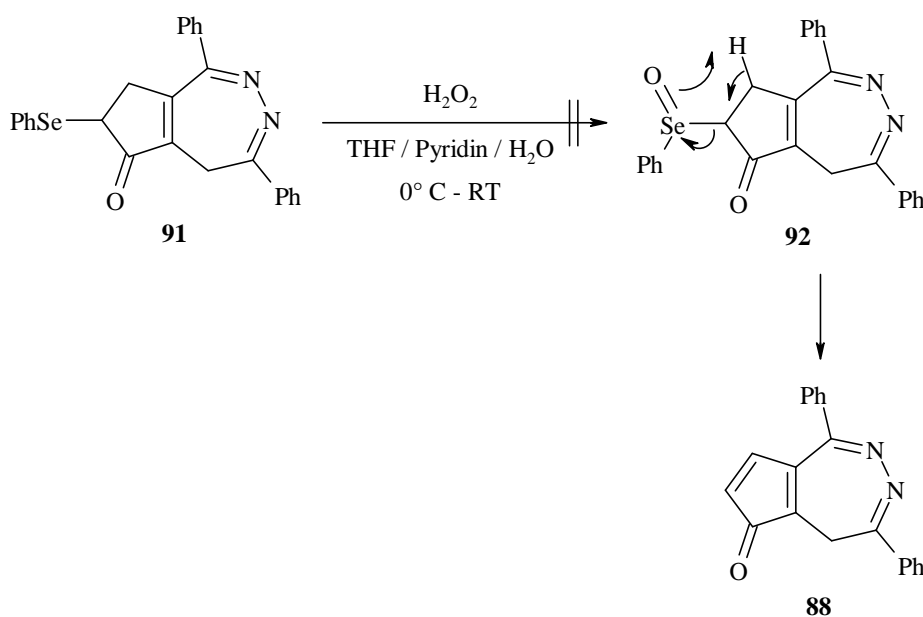
Auffallend im ^1H -NMR-Spektrum ist der enorm große Unterschied der chemischen Verschiebung der H-5 Protonen in beiden Konformeren von ca. $\Delta\delta = 1.9$ ppm. Daraus resultiert eine geminale Kopplungskonstante für diese diastereotope Methylengruppe von $^2J = 13.2\text{--}13.6$ Hz. Verantwortlich für diese Diastereotopie ist die Wannenkonformation des Siebenrings mit der dadurch resultierenden magnetisch anisotropen Umgebung der Protonen. Für die Methylenprotonen H-8 ist die jeweilige anisotrope Umgebung in den Konformeren sehr unterschiedlich. Wie in Abbildung 12 sichtbar, sind im Konformeren **91B** die H-8 Protonen um ca. $\Delta\delta = 1$ ppm aufgespalten mit einer geminalen Kopplung von $^2J = 19.2$ Hz. Im Konformeren **91A** ist keine Aufspaltung für H-8 zu beobachten.

Dies ist auf die unterschiedliche räumliche Anordnung des 1-Phenylringes und der Phenylselenenylgruppe in Nachbarschaft der H-8 Protonen zurückzuführen, was an Molekülmodellen veranschaulicht werden kann (s. Abb. 13).

Zusätzlich fällt auf, dass eines der beiden Konformere energetisch günstiger ist, da die beiden Signalsätze nicht im Verhältnis 1:1 zueinander stehen. Über den Bereich des langsamen Austauschs von 243 K bis 323 K nimmt das Verhältnis von 1.9:1 auf den Wert 1.6:1 zugunsten des Konformeren **A** ab. Diese über einen Bereich von ca. 80 °C geringe Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes zeigt den doch geringen energetischen Unterschied zwischen den beiden Konformeren. Eine genaue Zuordnung des jeweiligen Signalsatzes zu den Konformeren **91A** und **91B**, wie beim Hydroperoxid **62**, lässt sich in diesem Fall nicht treffen.

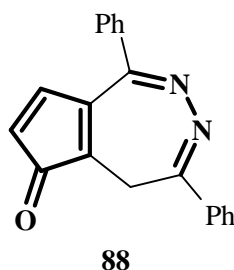
Die weitere Umsetzung der Selenverbindung **91** mit Wasserstoffperoxid nach einer Literaturmethode^[80] sollte das Selenoxid **92** liefern, welches unter den basischen Bedingungen zum 1,4-Diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(*5H*)-on (**88**) reagieren sollte.

- 25** Zwar reagierte **91** mit Wasserstoffperoxid in THF/Pyridin/Wasser bei 0 °C bis Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig ab, doch konnten nur teerartige Verbindungen isoliert werden.



Entweder ist die Verbindung **88** nicht entstanden, weil das Selenoxid **92** über einen anderen Reaktionsweg abreagierte, oder das Oxidationsmittel war zu stark und reagierte mit anderen Gruppierungen des Moleküls **91**.

Eine zusätzliche Erklärung für die fehlgeschlagene Einführung einer weiteren Doppelbindung in das Keton **85** könnte sich aus der Betrachtung der Molekülstruktur von **88** ergeben. Die cyclopentadienonide Teilstruktur in **88** ist ein gekreuztkonjugiertes π -Elektronensystem. Solche π -Elektronensysteme sind bekanntlich oft sehr reaktiv. Sie neigen zu Cycloadditionen, Dimerisierungen oder Polymerisierungen^[82].



Cyclopentadienon selbst dimerisiert sehr leicht und ist nur mehrfachsubstituiert als Monomeres beständig. Es reagiert sowohl als Dienkomponente als auch als Dienophil^[82]. Außerdem könnte die azinoide Teilstruktur des 1,2-Diazepinrings von **88** als elektronenarmes Dien für eine Cycloaddition in Frage kommen.

In Anbetracht der Schwierigkeiten bei der weiteren Einführung von Doppelbindungen in die Cyclopenta[*d*]1,2-diazepine **73** und **85** wurden auf weitere Dehydrierungsversuche an partiell gesättigten Cyclopenta[*d*]1,2-diazepinen verzichtet.

In der Einleitung wurde bereits auf die Überlegung hingewiesen, durch eine Cycloaddition von 1,2,4,5-Tetrazinen **19** mit dem Fulvenketenacetal **35** die direkte Synthese eines 5,6-Diazaazulens ohne zusätzliche Dehydrierungen zu erreichen (s. S. 11). Der folgende Abschnitt trägt dieser Überlegung Rechnung.

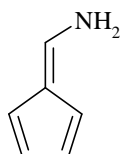
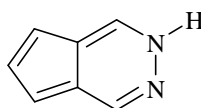
2.2 Versuche zur Synthese von 5,6-Diazaazulenen ohne Dehydrierung

2.2.1 Synthesekonzept

Nach den Erfolgen der Darstellung von Azulenen ohne Dehydrierungsschritte seit dem Beginn der 50iger Jahre konnten auch zahlreiche Azaazulene nach ähnlichen Synthesemethoden dargestellt werden (s. S. 9).

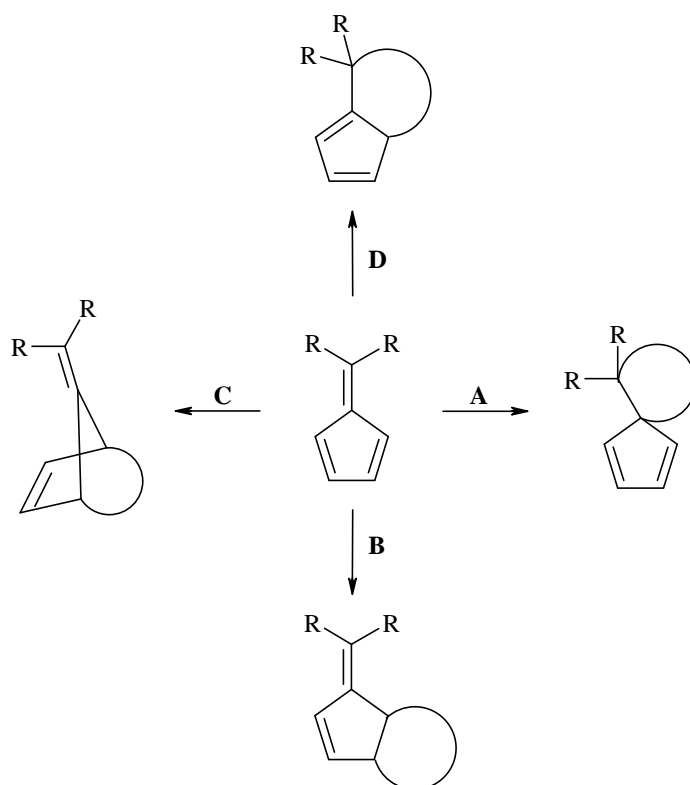
Ende der 60iger Anfang der 70iger Jahre wurde versucht, die gewonnenen Synthesestrategien auch auf die Darstellung von Diazaazulen anzuwenden.

P. Kluge^[21] versuchte ausgehend von Derivaten des 6-Aminofulvens (**93**) an den schon bestehenden fünfgliedrigen Ring einen siebengliedrigen Ring mit zwei Stickstoffatomen anzukondensieren. Doch misslangen alle Versuche eine C₂-Einheit mit nur einer funktionellen Gruppe in 1-Position einzuführen. Alle von ihm durchgeführten Cyclisierungsversuche endeten bei Derivaten des 2*H*-Cyclopenta[*d*]pyridazins (**94**).

**93****94**

Fulvene sind zwar durch die Pionierarbeiten von J. Thiele^[83] seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt, waren aber bis in die sechziger Jahre mehr Gegenstand theoretischer als experimenteller Arbeiten. Das Interesse der theoretischen Chemiker wurde durch eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften wie Farbigkeit, Dipolmoment, hohe Reaktivität und Isomeriebeziehung zu Benzolen geweckt. Inzwischen stehen Fulvene als Vorstufen von anderen nicht-benzoiden konjugierten Carbo- und Heterocyclen sowie von Naturstoffen, z. B. Prostaglandinen^[84] und Iridonen^[85], auch im Blickpunkt des präparativen Interesses.

Die hohe vielseitige Reaktivität der Fulvene kommt in zahlreichen Cycloadditionen zum Ausdruck. Wie in Schema 21 gezeigt, können die Fulvene je nach Reaktionspartner als 2π –(A, B), 4π –(C) oder 6π –Addenden (D) fungieren^[86].

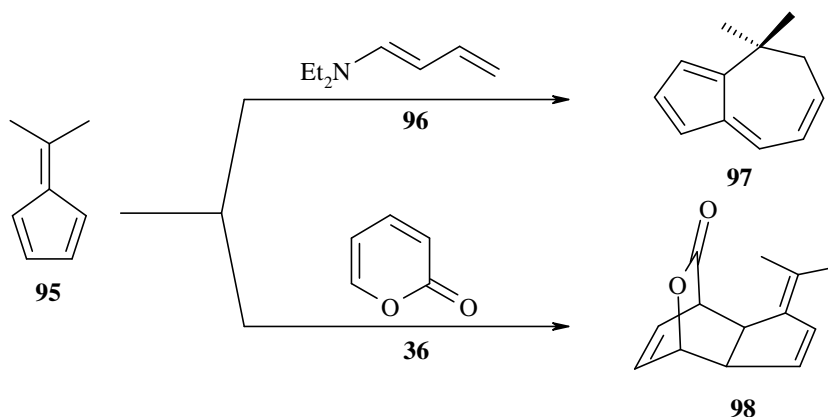


Schema 21: Reaktivität der Pentafulvene.

Die Periselectivität von Fulven-Cycloadditionen kann auf der Basis von Grenzorbital-Betrachtungen oft interpretiert, gelegentlich vorhergesagt werden^[87]. Diese theoretischen Betrachtungen können bisweilen sehr kompliziert sein und benötigen einen hohen computerunterstützten Rechenaufwand, um exakte Aussagen bezüglich der Periselectivität der Cycloadditionen machen zu können. Dazu müssen auch die physikalischen Daten der Eduktmoleküle möglichst exakt und vollständig im Vorfeld der Cycloadditionsversuche bekannt sein oder ermittelt werden.

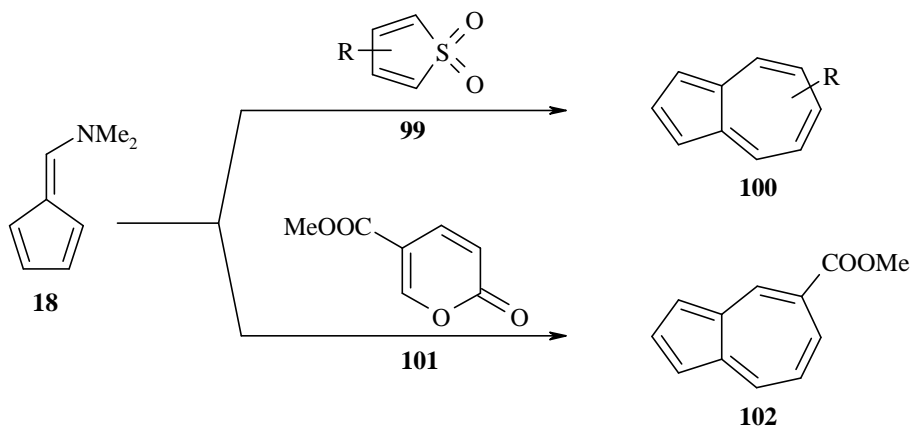
Aus dieser Vielfalt der Reaktionen wurden die verschiedensten Synthesemethoden für viele polycyclische Systeme und Naturstoffe entwickelt^[88].

Beispielsweise konnte K.N. Houk^[89] durch eine [6+4]-Cycloaddition von 6,6-Dimethylfulven (**95**) mit dem elektronenreichen Dien 1-Diethylaminobutadien (**96**) das Hydroazulen **97** darstellen. Dagegen reagiert **95** mit dem elektronenarmen Dien α -Pyrone (**36**) gemäß einer [4+2]-Cycloaddition zu dem beständigen Bicyclus **98**^[90].



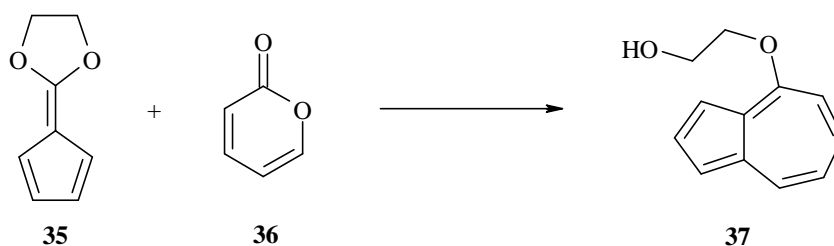
Aber auch Reaktionen von elektronenreichen Fulvenen mit elektronenarmen Heterocyclen als Dienkomponenten sind bekannt.

Das 6-Dimethylaminofulven (**18**) reagiert mit einer Reihe verschiedener substituierter Thiophen-1,1-dioxide **99** gemäß einer [6+4]-Cycloaddition in Ausbeuten von 10-60 % zu den entsprechenden Azulen **100**^[91]. Dagegen verläuft die [6+4]-Cycloaddition von **18** mit dem Cumalinsäuremethylester (**101**) mit nur mäßiger Ausbeute^[92].



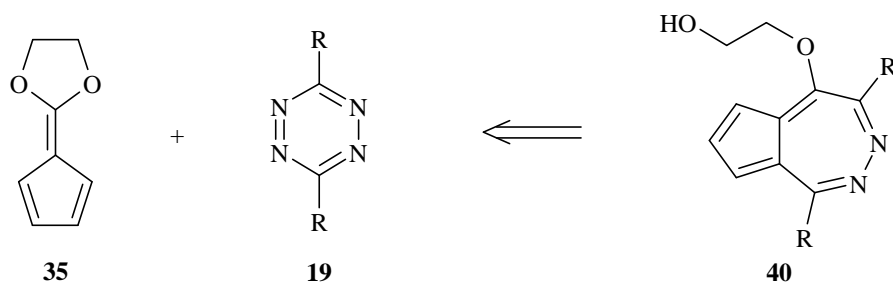
Wie in der Einleitung schon erwähnt, verläuft die Umsetzung des 6-Dimethylaminofulvens (**18**) mit 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**), im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen, als [4+2]-Cycloaddition zum 1,4-Diphenyl-2*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-5-carbaldehyd (**21**)^[28] (s. S. 5).

Ein für Cycloadditionen interessantes Molekül ist das von T. Olsson und O. Wennerström^[93] erstmals 1978 dargestellte 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**). Erst nach dem B.-C. Hong^[94] 1997 eine neue, wesentlich rationellere Synthese für **35** entwickelt hatte, wurden zahlreiche Untersuchungen der Cycloadditionsreaktionen dieses elektronenreichen Fulvens bekannt^[95]. So stellte B.-C. Hong^[41] unter anderem fest, dass **35** mit α -Pyron (**36**) eine [6+4]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf unter Bildung des Azulenolethers **37** eingeht. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt immerhin 54 %.



Über Cycloadditionen des Fulvenketenacetals **35** mit π -elektronenarmen Stickstoffheterocyclen wurde in der Literatur bisher nichts berichtet. Als π -elektronenarme Diene bei Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf haben sich in der Vergangenheit immer wieder 1,2,4,5-Tetrazine als besonders geeignet herausgestellt^[96].

Durch eine [6+4]-Cycloaddition zwischen einem 1,2,4,5-Tetrazin **19** und dem Fulven **35** wäre es denkbar, zu 5,6-Diazaazulenen **40** zu gelangen.



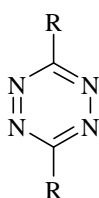
Schema 22: Retrosynthese des 5,6-Diazaazulensystems **40**.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten daher Cycloadditionsreaktionen des Fulvens **35** mit verschiedenen substituierten 1,2,4,5-Tetrazinen **19** durchgeführt und damit überprüft werden, ob sie sich zur Synthese von 5,6-Diaazaazulen **40** gemäß Schema 22 eignen.

26, 27 Als substituierte 1,2,4,5-Tetrazine wurden neben dem von H. Neunhoeffer und M. Bachmann^[28] sowie von T. Sasaki^[27] eingesetzte 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) auch das 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**) eingesetzt.

Zur Untersuchung möglicher Einflüsse auf die Cycloadditionen durch elektronisch unterschiedliche Substituenten sollten ergänzend zu den Aryl-Gruppen als π -Substituent am 1,2,4,5-Triazinring auch Elektronendonator- sowie Elektronenakzeptor-Substituenten zum Einsatz kommen.

28, 29 Dazu wurden durch relativ einfache und kurze Synthesewege das 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19c**) sowie das 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (**19d**) nach Literaturvorschriften hergestellt^[96-98].



19

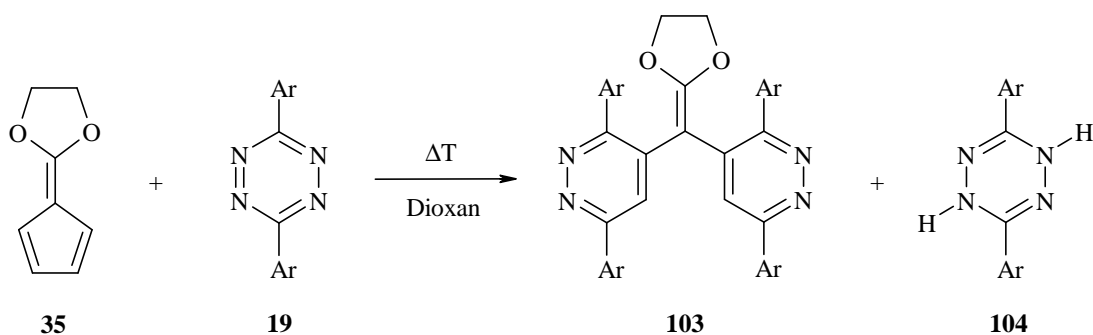
- 19a** R = Ph
19b R = 4-Tol
19c R = CF₃
19d R = SMe

30 Die Synthese des 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolans (**35**) nach B.-C. Hong^[94] konnte von uns so modifiziert werden, dass eine Darstellung von mehreren Gramm möglich ist. Dabei wurde auf eine aufwändige Säulenchromatographie an Aluminiumoxid zugunsten einer Kristallisation des Rohproduktes aus *tert*-Butylmethylether verzichtet.

2.2.2 Cycloadditionen der 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazine **19a,b** mit dem Fulvenketenacetal **35**

31, 32 Die Umsetzungen von 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) mit den 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazinen **19a,b** in gleichen Molverhältnissen führten schon nach einigen Stunden in siedendem Dioxan unter Inertgas zu vollständigen Reaktionen.

Diazaazulene des Typs **40** wurden dabei jedoch nicht gebildet. Dagegen entstand jeweils das korrespondierende 2-[Bis(3,6-diaryl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan **103**, die im Folgenden auch als Ketenacetale bezeichnet werden. Weiterhin wurden die jeweiligen Dihydro-1,2,4,5-tetrazine **104a** (23 %) und **104b** (11 %) gebildet, die oftmals erst nach ihrer Oxidation mit Braunstein als 1,2,4,5-Tetrazine von **103** durch Säulenchromatographie abgetrennt werden konnten.



19/103/104	a	b
Ar	Ph	4-Tol

Verbindung	Nr.	Summenformel	Ausbeute	Schmp.
2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan	103a	C ₃₆ H ₂₆ N ₄ O ₂	4 %	230 °C (Zers.)
2-[Bis(3,6-di(4-tolyl)-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan	103b	C ₄₀ H ₃₄ N ₄ O ₂	18 %	275 °C (Zers.)

Tab. 18: Summenformeln, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Ketenacetale **103**.

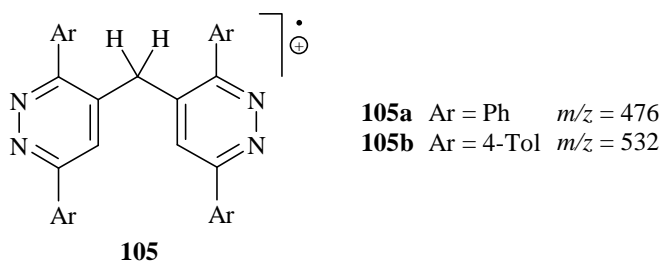
Die geringere Ausbeute an **103a** im Verhältnis zu **103b** ist auf die unterschiedliche Reaktionsführung und Aufarbeitung zurückzuführen.

In den 300-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **103** in CDCl_3 beobachtet man bei $\delta = 6.89\text{--}7.86$ die aromatischen Protonen der Arylreste und das Proton des Pyridazinrings als Multipletts. Die Methylenprotonen des 1,3-Dioxolanrings ergeben jeweils ein Singulett bei $\delta = 4.04$ für Verbindung **103a** und bei $\delta = 4.23$ für **103b**.

Charakteristische Signale für die Kohlenstoffatome der Ketenacetalgruppe werden in den 75-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von **103** beobachtet. Das Resonanzsignal für das acetalisierte Carbonylkohlenstoffatom liegt für **103a** bei 160.28 und für **103b** bei 160.31 auf der δ -Skala. Das andere sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom der Ketenacetalgruppe bei $\delta = 80.50$ (**103a**) und $\delta = 81.00$ (**103b**) ist aufgrund der höheren Elektronendichte und der damit einhergehenden größeren Abschirmung zu höherem Feld verschoben^[76].

In den FT-IR-Spektren von **103** ist bei 1652 cm^{-1} (**103a**) bzw. 1670 cm^{-1} (**103b**) eine sehr intensive Schwingungsbande zu sehen. Diese Werte entsprechen typischen Wellenzahlen für eine Valenzschwingung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in Ketenacetalgruppen^[53].

Die EI-Massenspektren von **103** sind bezüglich der Signallagen und Intensitäten ähnlich. Der Molekülpeak von **103a** tritt bei $m/z = 546$, der von **103b** bei $m/z = 602$, auf. Das jeweilige Basissignal wird durch eine Abspaltung des 1,3-Dioxolanrings erzeugt. Dabei werden die Fragmentionen **105a** mit $m/z = 476$ und **105b** mit $m/z = 532$ gebildet.



Vom 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan **103a** konnte ein Einkristall gezüchtet und eine Röntgenstruktur angefertigt werden. Sie bestätigt die von uns vorgeschlagene Struktur.

Die Verbindung **103a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle.

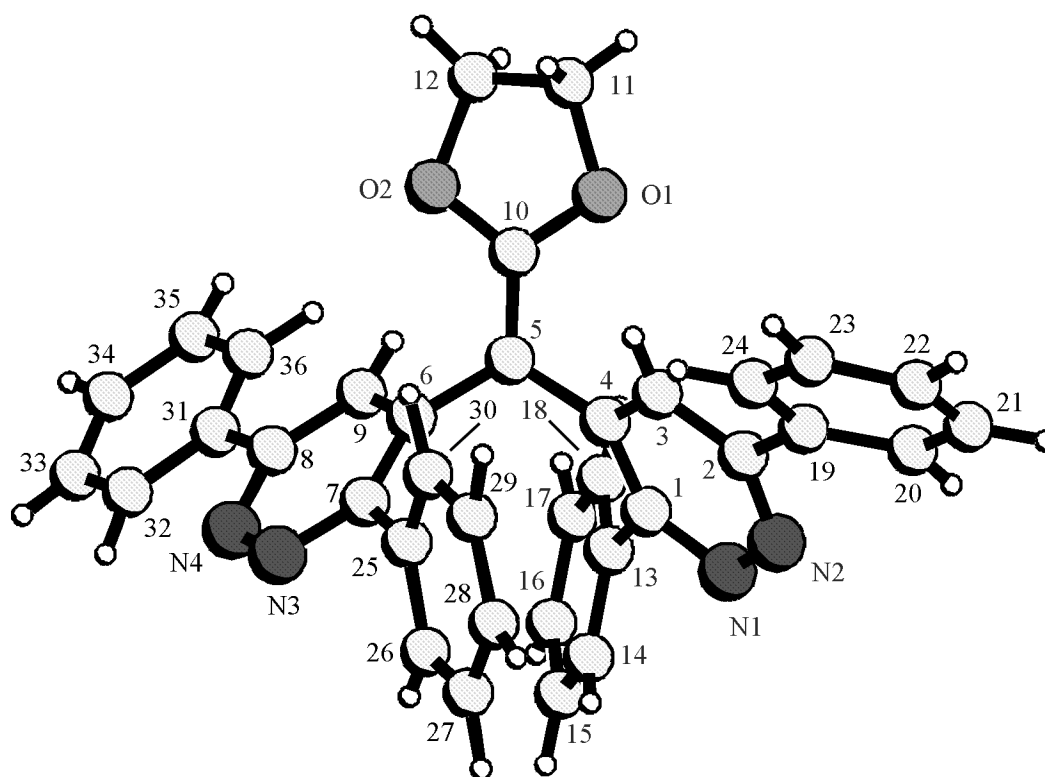
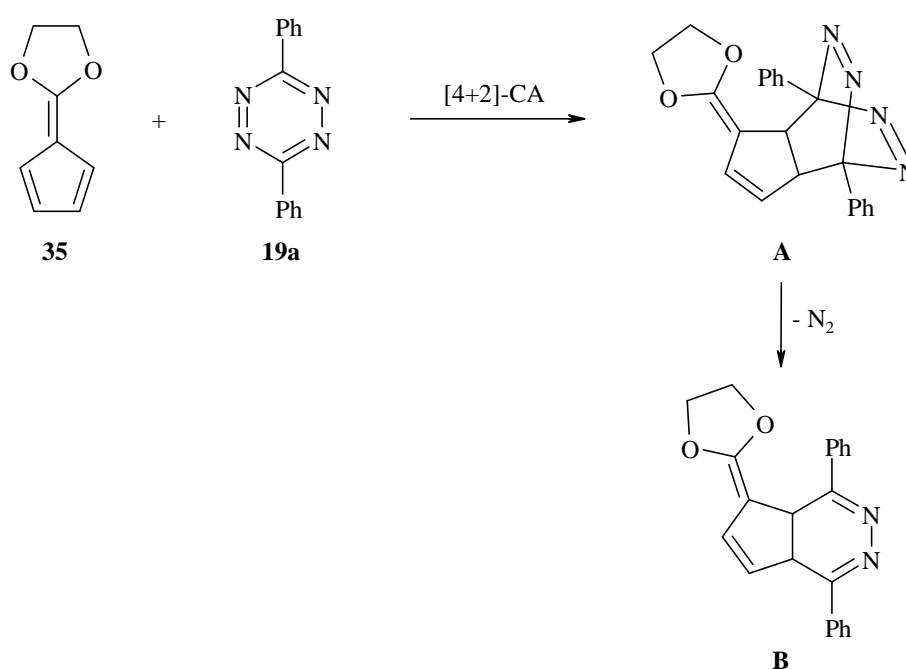


Abb. 14: Röntgenstruktur von 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan **103a**. Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der IUPAC-Nummerierung.

Wie aus der Röntgenstruktur in Abbildung 14 hervorgeht, sind die beiden Pyridazinringe an C(5) aufgrund der großen Substituenten, und der damit verbundenen großen Raumerfüllung, um 96.3° gegeneinander verdreht. Dadurch kann sich der ideale Bindungswinkel am sp^2 -Zentrum C(5) mit 120.4° [C(4)-C(5)-C(6)] ausbilden. Dabei wird die Konjugation der beiden Pyridazinringe mit der Doppelbindung C(5)-C(10) stark eingeschränkt. Das zeigen auch die Bindungslängen von 148.8 pm für C(5)-C(4) und 148.4 pm für C(5)-C(6), die typischen Längen von C-C-Einfachbindungen entsprechen. Ebenso sind die Ringebenen der Phenylringe gegen die jeweilige Pyridazinringebene verdreht. Dies kommt durch die Torsionswinkel von 47.6° , 33.7° , 51.4° und 1.3° zum Ausdruck. Dass diese Winkel deutlich unterschiedliche Werte zeigen, und das Molekül somit nicht symmetrisch ist, kann durch Packungseffekte in der Kristallstruktur erklärt werden.

Für die Bildung der Ketenacetale **103** schlagen wir am Beispiel der Reaktion des 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazins (**19a**) mit **35** folgenden Reaktionsmechanismus vor (Schema 23, 24).

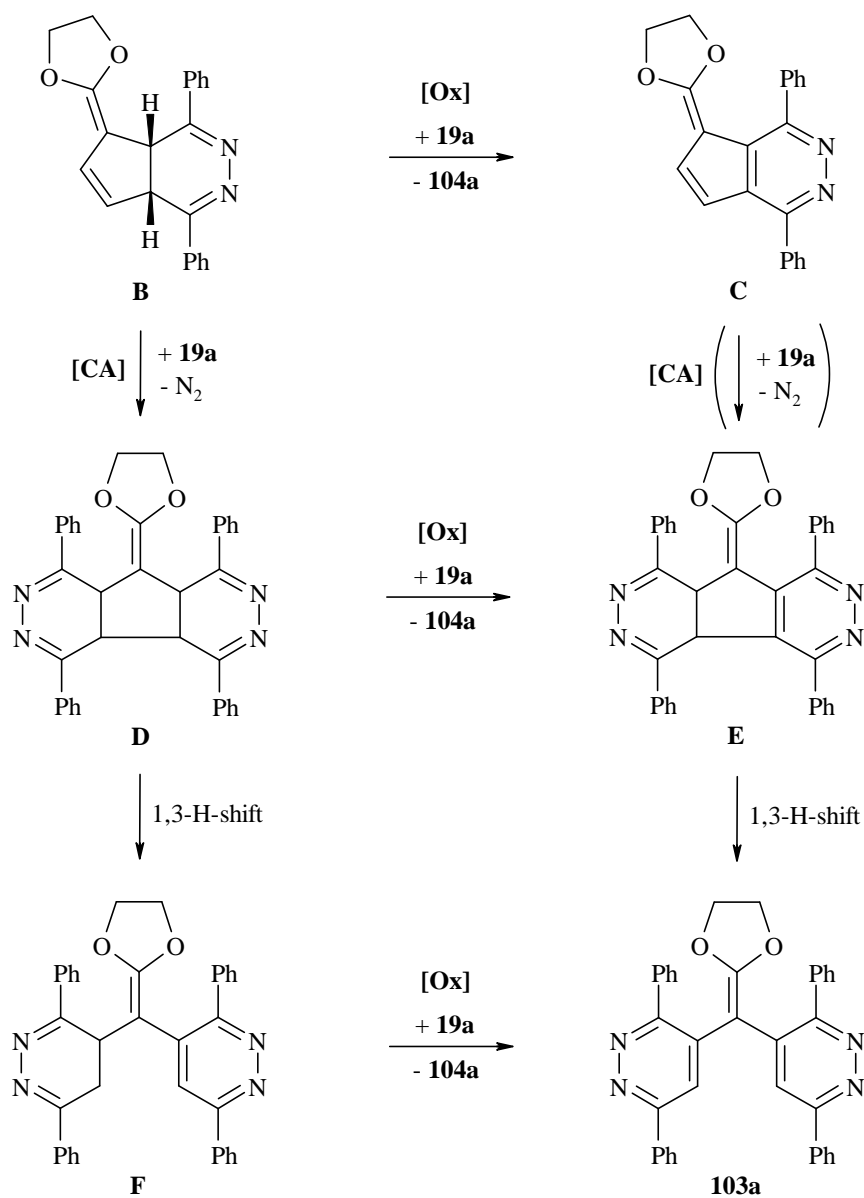
Im ersten Schritt reagieren das Fulven **35** und das 1,2,4,5-Tetrazin **19a** gemäß einer [4+2]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf zur bicyclischen Zwischenstufe **A**. Eine Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Abspaltung eines Moleküls Stickstoff führt zum Dihydropyridazin **B** (Schema 23).



Schema 23: Bildung des Dihydropyridazins **B**.

Nach Schema 24 kann das Dihydropyridazin **B** mit noch vorhandenem 1,2,4,5-Tetrazin **19a** in der Reaktionsmischung erneut eine [4+2]-Cycloaddition eingehen. Nach Stickstoffabspaltung entsteht Verbindung **D**, welche dann zu **E** oxidiert wird. Das Dihydropyridazin **B** kann theoretisch aber auch erst von **19a** zum Pyridazin **C** oxidiert werden und dann in einer Cycloaddition mit **19a** sowie nachfolgender Stickstoffabspaltung zu **E** reagieren. Diese Variante des Reaktionsweges wird aufgrund der Forschungsergebnisse von H. Neunhoeffer und M. Bachmann als weniger wahrscheinlich angesehen^[28,99].

Zum Ketenacetal **103a** gelangt man durch 1,3-Verschiebung eines Wasserstoffatoms direkt aus **E**. Alternativ dazu kann man die Bildung von **103a** auch über eine Wasserstoffverschiebung von **D** zu **F** mit anschließender Oxidation formulieren.



Schema 24: Bildung des Ketenacetals **103a** aus dem Dihydropyridazins **B**.

Es konnte keines der möglichen Zwischenprodukte **B-F** aus der Reaktionsmischung isoliert werden. Vermutlich ist das Pyridazin **B** oder **C** gegenüber dem 1,2,4,5-Tetrazin **19a** reaktiver als das Fulven **35** und reagiert deshalb unmittelbar nach seiner Bildung ab.

Gegenüber 1,2,4,5-Tetrazinen sollten dabei Pyridazine des Typs **C** weniger reaktiv als solche des Typs **B** sein, da eine stärkere Beteiligung der Doppelbindung des Fünfrings am Gesamt- π -elektronensystem die Reaktivität der Doppelbindung in **C** vermindert.

Wie bereits in der Einleitung geschildert, reagiert 6-Dimethylaminofulven (**18**) nach H. Neunhoeffer und M. Bachmann^[28,99] ebenfalls mit dem 1,2,4,5-Tetrazin **19a** gemäß einer [4+2]-Cycloaddition. Dabei entstehen bei Raumtemperatur ausschließlich Pyridazine. Bei erhöhter Temperatur sowie Veränderung der Eduktverhältnisse bilden sich zusätzlich Bis-Produkte des Typs **103**^[28,99].

- 33** Um zu überprüfen, ob das Fulvenketenacetal **35** weniger reaktiv ist als das Fulven **18**, wurde **35** mit dem 1,2,4,5-Tetrazin **19a** in Benzol bei Raumtemperatur 11 Tage unter Inertgasatmosphäre im Dunkeln umgesetzt. Es konnte keinerlei Umsetzung beobachtet werden und 98 % des eingesetzten 1,2,4,5-Tetrazins **19a** wurden zurückgewonnen. Auch mehrstündiges Rühren einer konzentrierten Lösung von **35** und **19a** in Dioxan führte zu keiner Reaktion.

Es muss deshalb angenommen werden, dass das 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolans (**35**) im Vergleich zu 6-Dimethylaminofulven (**18**) weniger reaktiv gegenüber den 1,2,4,5-Tetrazinen **19a,b** ist.

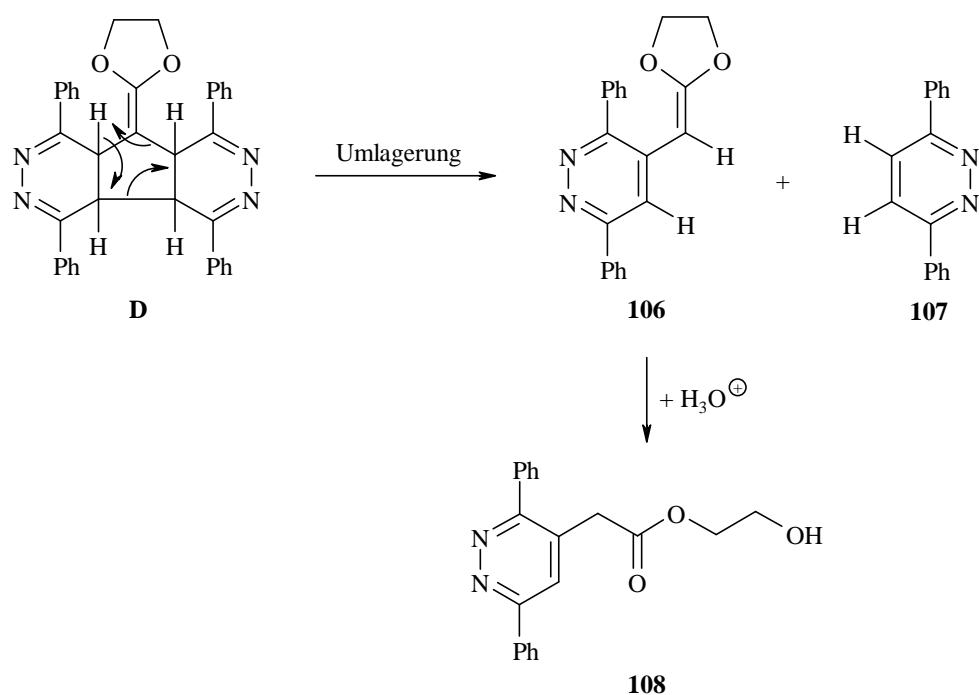
Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung und Isolierung des Pyridazins **C** sahen wir in der Zugabe eines zusätzlichen Oxidationsmittels zur Reaktionsmischung. Dadurch sollte dem bei der Reaktion entstehenden Dihydropyridazin **B** ein großer Überschuss an Oxidationsmittel zur Verfügung stehen.

- 34, 35** Die Zugabe von Braunstein bzw. Quecksilber-(II)-oxid erhöhte lediglich die Ausbeute auf 20 % bzw. 7 % an Bis-Produkt **103a**. Es konnten auch hier keine Pyridazine isoliert werden.

36, 37 Bei den Umsetzungen des Fulvens **35** mit der doppelten Molmenge an 1,2,4,5-Tetrazin **19a** bzw. **19b**, konnte die Ausbeute am Ketenacetal **103a** auf 17 % gesteigert werden, während sie für **103b** mit 17 % annähernd unverändert blieb.

38 In einem Fall konnten neben dem Dihydro-1,2,4,5-tetrazin **104a** und dem Bis-Produkt **103a** zwei weitere Reaktionsprodukte gefunden werden.

In 6 % Ausbeute isolierten wir 3,6-Diphenylpyridazin-4-yl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**108**). Die Bildung von **108** kann mit dem in Schema 25 dargestellten Reaktionsweg erklärt werden.

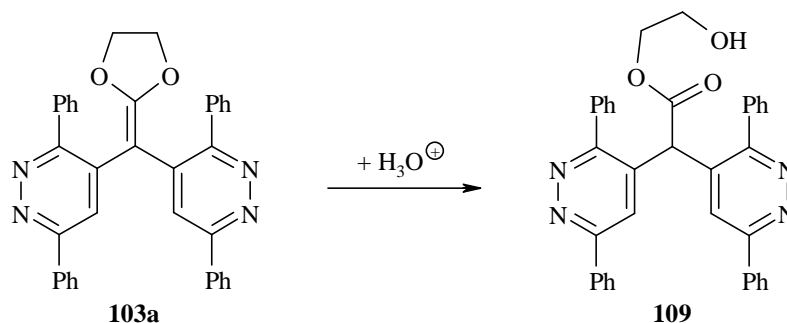


Schema 25: Bildung des 3,6-Diphenylpyridazin-4-yl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-esters (**108**).

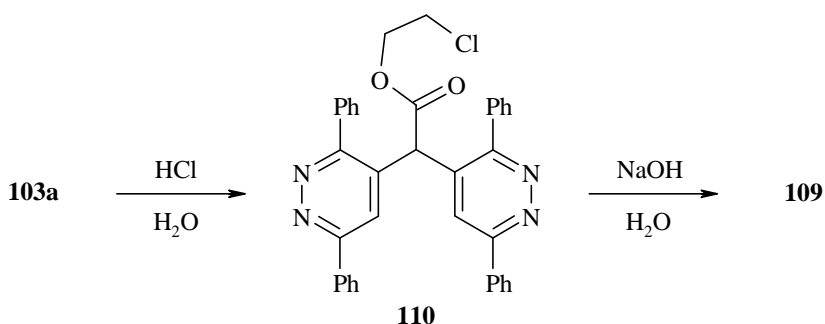
Durch Abspaltung von 3,6-Diphenylpyridazin (**107**) aus der Zwischenstufe **D**, und Hydrolyse des entstandenen Ketenacetals **106** bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung an Kieselgel, wird der Essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester **108** gebildet.

Dieses Ergebnis stützt den im Schema 24 vorgeschlagenen Reaktionsweg der Bildung der 2-[Bis(3,6-diaryl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolane **103** über die Zwischenstufe **D**.

Zusätzlich zur Verbindung **108** wurde in 7 % Ausbeute der 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**109**) isoliert, dessen Bildung auf eine Hydrolyse des Ketenacetals **103a** bei der Säulenchromatographie an Kieselgel zurückgeführt werden kann.



39, 40 Der Versuch der gezielten Hydrolyse von **103a** durch 1 N Salzsäure in Chloroform führte zu 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-chlorethyl)-ester (**110**) in 54 % Ausbeute. Erst die weitere Umsetzung mit 2 N Natronlauge in THF lieferte **109**.



Die Verbindungen **108-110** wurden mit Hilfe der Massenspektrometrie, IR- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalysen vollständig charakterisiert.

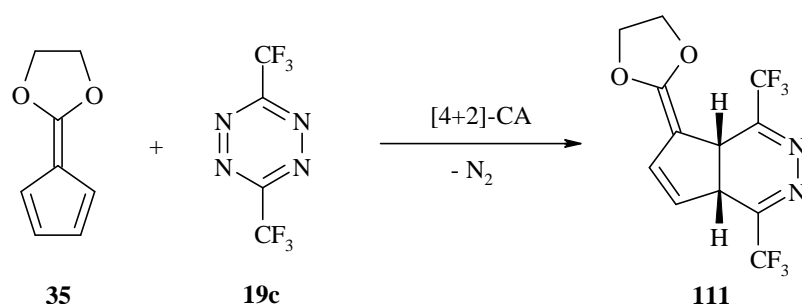
Zusammenfassend lässt sich folgendes festhalten. Bei den von uns angewendeten Reaktionsbedingungen sind die bei der [4+2]-Cycloaddition von **19a,b** mit **35** entstehenden Monoreaktionsprodukte, die Pyridazine des Typs **B** und **C**, reaktiver gegenüber den 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazinen **19a,b** als das konkurrierende Fulvenketenacetal **35**. Die Pyridazine **B** bzw. **C** sind dadurch nicht isolierbar.

2.2.3 Cycloaddition von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19c**) mit dem Fulvenketenacetal **35**

Durch Variation der Substituenten am 1,2,4,5-Tetrazinsystem sollte schließlich das Reaktionsverhalten der 1,2,4,5-Tetrazine gegenüber dem Fulvenketenacetal **35** studiert werden. Wir entschieden uns zuerst für das literaturbekannte und zugängliche 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19c**)^[97] als elektronenarme Dienkomponente.

- 41** Bei der Umsetzung des 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazins (**19c**) mit dem Fulven **35** in Dioxan trat die Reaktion schon beim langsamen Zutropfen der Lösung des 1,2,4,5-Tetrazins **19c** zur Lösung des Fulvens **35** bei Raumtemperatur unter Gasentwicklung ein. Nach beendeter Zugabe zeigte ein Dünnschichtchromatogramm den vollständigen Umsatz der Edukte an, und nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes konnte ein hellbraunes Öl isoliert werden.

Nach Auswertung der NMR- und MS-Daten sowie den im Folgenden beschriebenen Reaktionen des Produktes handelt es sich um das *cis*-1,4-Bis(trifluormethyl)-4a,7a-dihydro-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**111**), dessen Bildung sich durch eine [4+2]-Cycloaddition von **35** und **19c** mit anschließender Abspaltung eines Stickstoffmoleküls erklären lässt.



Da die Verbindung **111** nicht luft- und feuchtigkeitsbeständig ist, konnte keine exakte Elementaranalyse und kein eindeutiges IR-Spektrum angefertigt werden. Die in den Tabellen 19 und 20 aufgeführten Spektrendaten stimmen aber mit der von angegebenen Struktur von **111** überein.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int.</i>	<i>Zuordnung</i>
6.42, m _c , 1H, 5.28, m _c , 1H	Methinprotonen der Doppelbindung
4.25, m _c , 4H	Methylenprotonen
2.51, m _c , 1H, 2.35, m _c , 1H	Methinprotonen

Tab. 19: Daten des 300-MHz-¹H-NMR-Spektrums von **111** in CDCl₃.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Koppl.konst. (J)</i>	<i>Zuordnung</i>
155.58	acetalisiertes Carbonylkohlenstoffatom des Ketens
156.27, q, ² J(C,F) = 32.7 Hz 152.97, q, ² J(C,F) = 33.7 Hz	Quartäre Kohlenstoffatome der Pyridazinrings
133.52, 117.48	Methinkohlenstoffatome des Fünfrings (sp ² -hybridisiert)
120.30, q, ¹ J(C,F) = 277.6 Hz 120.14, q, ¹ J(C,F) = 277.9 Hz	Trifluormethylgruppen
85.22	quartäres Ketenkohlenstoffatom
66.94, 66.65	Methylenkohlenstoffatome
39.30, 34.41	Methinkohlenstoffatome (sp ³ -hybridisiert)

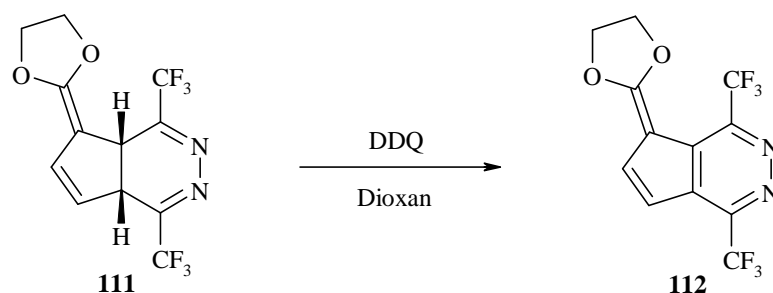
Tab. 20: Daten des 75-MHz-¹³C-NMR-Spektrums von **111** in CDCl₃.

Charakteristisch für CF₃-Gruppen in Produktmolekülen sind die CF-Kopplungsmuster der Resonanzsignale der Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum. Sowohl das Kohlenstoffatom, an dem die Fluoratome direkt gebunden sind, als auch das benachbarte Kohlenstoffatom, sind als Quartett sichtbar. Lediglich die Größe der Kopplungskonstante gibt Auskunft darüber, ob eine ¹J(C,F)- oder ²J(C,F)-Kopplung vorliegt. Auch die große Tieffeldverschiebung von $\delta \approx 155$ ppm des sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum ist typisch für CF₃-Gruppen^[76].

Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülpeak bei $m/z = 326$ auf. Der Basispeak ist bei $m/z = 136$ beobachtbar und kann dem Radikalkation des eingesetzten Fulvens **35** zugeordnet werden.

Um die Struktur der Verbindung **111** abzusichern, wurde deren Oxidation mit DDQ durchgeführt, mit dem Ziel, eine beständigere und kristalline Verbindung zu erhalten.

- 42** Dazu wurde entsprechend der zuvor beschriebenen Vorgehensweise eine Cycloaddition des Fulvens **35** mit dem 1,2,4,5-Tetrazin **19c** durchgeführt und anschließend im gleichen Reaktionsgefäß DDQ zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 h bei Raumtemperatur zeigte ein Dünnschichtchromatogramm die vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes **111**. Die nachfolgende Aufarbeitung des komplexen Reaktionsgemisches lieferte das erwartete Oxidationsprodukt 1,4-Bis(trifluormethyl)-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**112**) welches durch NMR-, MS-, IR-Spektren und Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden konnte.



Das Pyridazin **112** ist ein farbloser luft- und feuchtigkeitsbeständiger Feststoff im Gegensatz zum Zwischenprodukt **111**, das sich schon beim Zusatz von D₂O während den NMR-Experimenten vollständig in eine neue Verbindung umwandelt.

- 43** Zum Studium dieser beobachteten Solvolysereaktion von **111** während der NMR-Experimente wurde erneut eine Cycloaddition des 1,2,4,5-Tetrazins **19c** mit **35** durchgeführt. Das nach der Cycloaddition isolierte Reaktionsprodukt **111** wurde in Chloroform gelöst, mit 2 % Wasser sowie einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und das komplette Reaktionsgemisch 1 h kräftig durchmischt. Nach der Aufarbeitung konnte ein neues Produkt isoliert und vollständig charakterisiert werden. Bereits ein DC-Vergleich dieser neuen Verbindung mit dem Solvolyseprodukt von **111** während der NMR-Experimente lässt vermuten, dass diese identisch sind.

Unter Zuhilfenahme von eindimensionalen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und zweidimensionalen NMR-Verfahren, wie (H,H)-COSY, *inv.*-(C,H)-COSY/LR- und NOESY-Experimenten, wurde die Struktur aufgeklärt. Dabei handelt es sich um den 5,8-Bis(trifluormethyl)-6,7-diaza-tricyclo[6.1.0.0^{4,9}]nona-2,5-dien-3-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**113**).

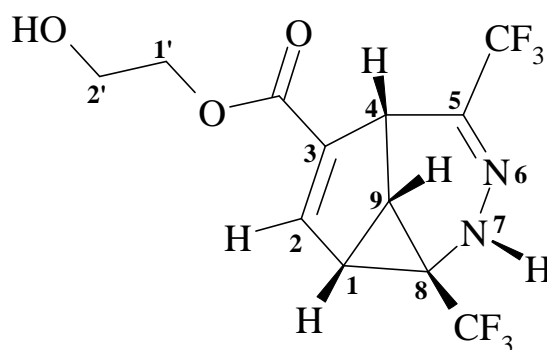


Abb. 15: Struktur von 5,8-Bis(trifluormethyl)-6,7-diaza-tricyclo[6.1.0.0^{4,9}]nona-2,5-dien-3-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**113**).

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungen der einzelnen Protonen im 300-MHz- ^1H - und der Kohlenstoffatome im 75-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **113** sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben (Tab. 21 und Tab. 22).

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int.</i>	<i>Proton</i>	<i>Kopplungskonstanten (J)</i>
7.15, s, 1H	NH	$^4J(\text{NH}, \text{H-9}) = \text{qualit.}^*$
6.95, d, 1H	H-2	$^3J(\text{H-2}, \text{H-1}) = 2.8 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H-2}, \text{H-4}) = \text{qualit.}^*$ $^4J(\text{H-2}, \text{H-9}) = \text{qualit.}^*$
4.53, d, 1H	H-4	$^3J(\text{H-4}, \text{H-9}) = 7.4 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H-4}, \text{H-2}) = \text{qualit.}^*$
4.20, m _c , 2H	H-1'	AA'XX' -Kopplungssystem
3.80, m _c , 2H	H-2'	AA'XX' -Kopplungssystem
2.64, dd, 1H	H-1	$^3J(\text{H-1}, \text{H-9}) = 6.4 \text{ Hz}$ $^3J(\text{H-1}, \text{H-2}) = 2.8 \text{ Hz}$
2.47, dd, 1H	H-9	$^3J(\text{H-9}, \text{H-4}) = 7.4 \text{ Hz}$ $^3J(\text{H-9}, \text{H-1}) = 6.4 \text{ Hz}$ $^4J(\text{H-9}, \text{NH}) = \text{qualit.}^*$ $^4J(\text{H-9}, \text{H-2}) = \text{qualit.}^*$
2.15, bs, 1H	OH	--

* : Kopplungen ohne Zahlenwert aus dem (H,H)-COSY-Spektrum entnommen.

Tab. 21: NMR-Daten von Verbindung **113**.

<i>Chemische Verschiebung (δ)</i>	<i>Kohlenstoffatom</i>	<i>Kopplungskonstanten (J)</i>
135.03	C-5	$^2J(\text{C-5,F}) = 36.1 \text{ Hz}$
49.83	C-8	$^2J(\text{C-8,F}) = 36.1 \text{ Hz}$
120.70	(C-5)-CF ₃	$^1J(\text{C,F}) = 273.1 \text{ Hz}$
123.20	(C-11)-CF ₃	$^1J(\text{C,F}) = 276.2 \text{ Hz}$
142.78	C-2	$^1J(\text{C-2,H-2}) = 173.2 \text{ Hz}$
28.20	C-1	$^1J(\text{C-1,H-1}) = 181.1 \text{ Hz}$
23.16	C-9	$^1J(\text{C-9,H-9}) = 185.0 \text{ Hz}$
131.42	C-3	--
162.76	CO	--
38.25	C-4	$^1J(\text{C-4,H-4}) = 145.7 \text{ Hz}$
66.68	C-1'	$^1J(\text{C-1',H-1'}) = 145.7 \text{ Hz}$
60.85	C-2'	$^1J(\text{C-2',H-2'}) = 145.7 \text{ Hz}$

Tab.22: NMR-Daten von Verbindung **113**.

Die aus dem *inv.*-(C,H)-COSY/LR-Spektrum (Abb. 16) ermittelten CH-Kopplungskonstanten (geschwungene Klammern in Abb. 16, vgl. mit Tab. 22) wurden zur Aufklärung der räumlichen Struktur als charakteristisches Kriterium für bestimmte Strukturelemente in **113** herangezogen^[53,57,58,76].

Die Werte der CH-Kopplungskonstanten der sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome C-1 mit 181.1 Hz und C-9 mit 185.0 Hz sind charakteristisch für gespannte Ringsysteme. Solche hohen CH-Kopplungskonstanten werden für Cyclopropane beobachtet. Dagegen deuten die CH-Kopplungskonstanten der anderen sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome C-4, C-1' und C-2' mit einem Wert von 145.7 Hz eine weniger oder nicht gespannte Umgebung an.

Das einzige wasserstofftragende sp²-hybridisierte Kohlenstoffatom C-2 koppelt mit einem Wert von 173.2 Hz mit seinem gebundenen Wasserstoffatom. Dieser Zahlenwert entspricht dem in der Literatur gefundenen Wert für cyclische Methineinheiten.

Die NMR-spektroskopisch ermittelten Daten wurden zusätzlich mit Literaturdaten^[100] ähnlicher Verbindungen verglichen und dienten als Anhaltspunkte für die Strukturzuordnung von **113**.

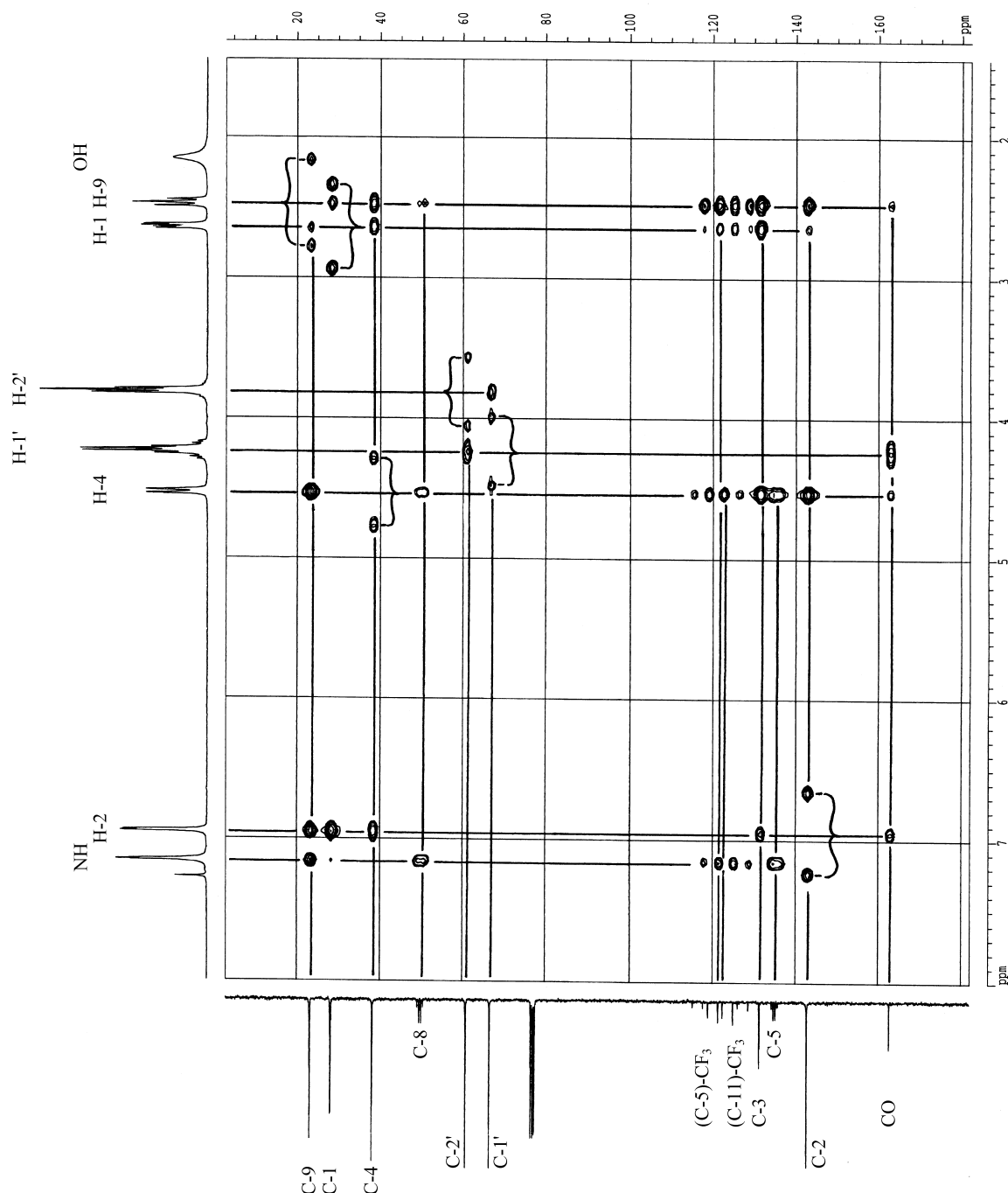
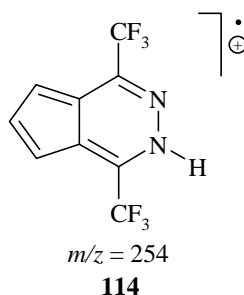


Abb. 16: *inv.*-(C,H)-COSY/LR-Spektrum der tricyclischen Verbindung **113**.

Der tricyclische Ester **113** ist ein aus n-Hexan kristallisierender farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 84-85 °C und entsteht mit 77 %.

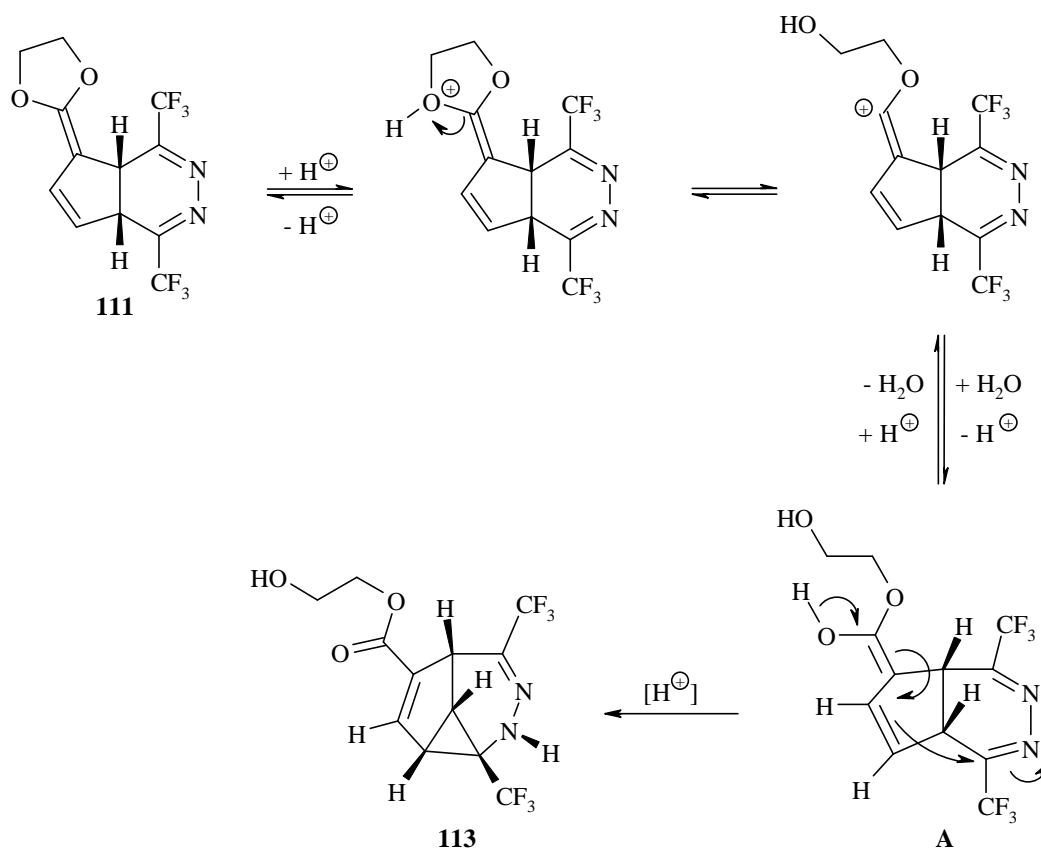
Im FT-IR-Spektrum ist die OH- und NH-Valenzschwingungsbande bei 3487 cm⁻¹ bzw. 3333 cm⁻¹ zu sehen. Ebenso tritt eine sehr intensive Bande bei 1745 cm⁻¹ auf, die der Valenzschwingung einer konjugierten CO-Doppelbindung zugeordnet wird^[53].

Im EI-Massenspektrum tritt der Molekülpeak bei $m/z = 344$ auf. Der Basispeak ist bei $m/z = 254$ beobachtbar und kann dem Radikalkation **114** zugeordnet werden.



Im Zusammenhang mit einer Elementaranalyse ergibt sich eine Summenformel von $C_{12}H_{10}N_2O_3F_6$ für den Carbonsäureester **113**.

Die Bildung des Carbonsäureesters **113** lässt sich am folgenden Reaktionsschema erklären:



Schema 26: Bildung des Carbonsäureesters **113**.

Im einleitenden Reaktionsschritt wird die Ketenacetalgruppe im Cycloadditionsprodukt **111** durch die vorhandene Säure protoniert und anschließend unter Addition eines Moleküls Wasser gespalten. Aus der so entstandenen Enolatstruktur in Zwischenstufe **A** wird durch Ladungsverschiebung eine zusätzliche σ -Bindung im Molekül aufgebaut. Dieser nucleophile Angriff an das CF_3 -tragende Azin-Kohlenstoffatom wird durch die räumliche Nähe der beiden Reaktionszentren begünstigt, da das Ausgangsmolekül **111** nicht planar ist (Schema 26).

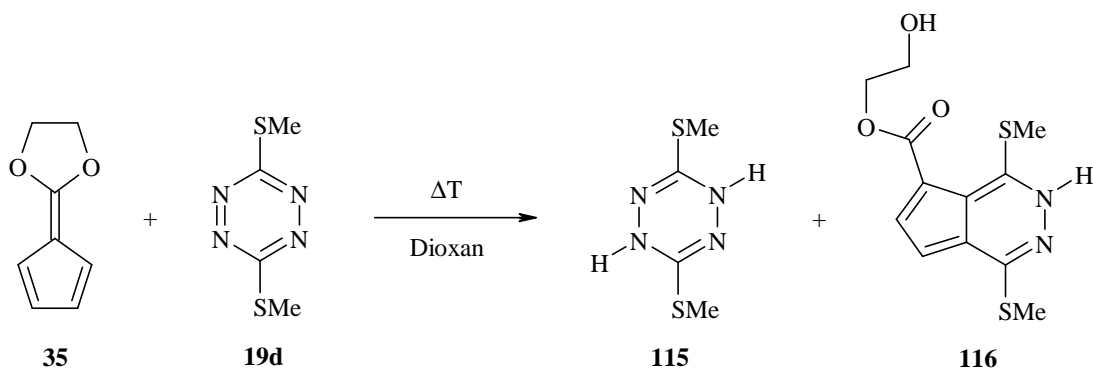
2.2.4 Cycloaddition von 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (**19d**) mit dem Fulvenketenacetal **35**

Nachdem die Reaktionen des Fulvens **35** weder mit den aryl- noch mit dem trifluormethylsubstituierten 1,2,4,5-Tetrazinen zur gewünschten [6+4]-Cycloaddition geführt hatten, versuchten wir durch Einsatz elektronenspendender Gruppen im 1,2,4,5-Tetrazin eine Cycloaddition im gewünschten Sinne zu erzielen.

- 44** Deshalb wurden äquimolare Mengen an 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (**19d**) und 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) in Dioxan gelöst und 24 h bei Raumtemperatur unter Inertgas gerührt. Ein Dünnschichtchromatogramm zeigte keine Bildung von Reaktionsprodukten. Erst das Erhitzen auf Siedetemperatur des Dioxans lieferte Umsetzungsprodukte. Nach 24 h Reaktionszeit konnte keine wesentliche Veränderung des Reaktionsgemisches mehr beobachtet werden. Nach Abbruch der Reaktion und Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurden drei Produkte isoliert.

Neben 49 % nicht umgesetztem 1,2,4,5-Tetrazin (**19d**) und 23 % 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin **115** konnte ein hellgelber, bei 145 °C schmelzender, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Durch umfassende IR- und NMR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Untersuchungen konnte die Struktur der neuen Verbindung aufgeklärt werden. Es handelt sich um den in der Literatur nicht bekannten 1,4-Bis(methylthio)-3(2)*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-5-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**116**), welcher mit 6 % Ausbeute isoliert wurde.



Die NMR-Signale von **116** in D₆-Aceton lassen sich wie folgt zuordnen:

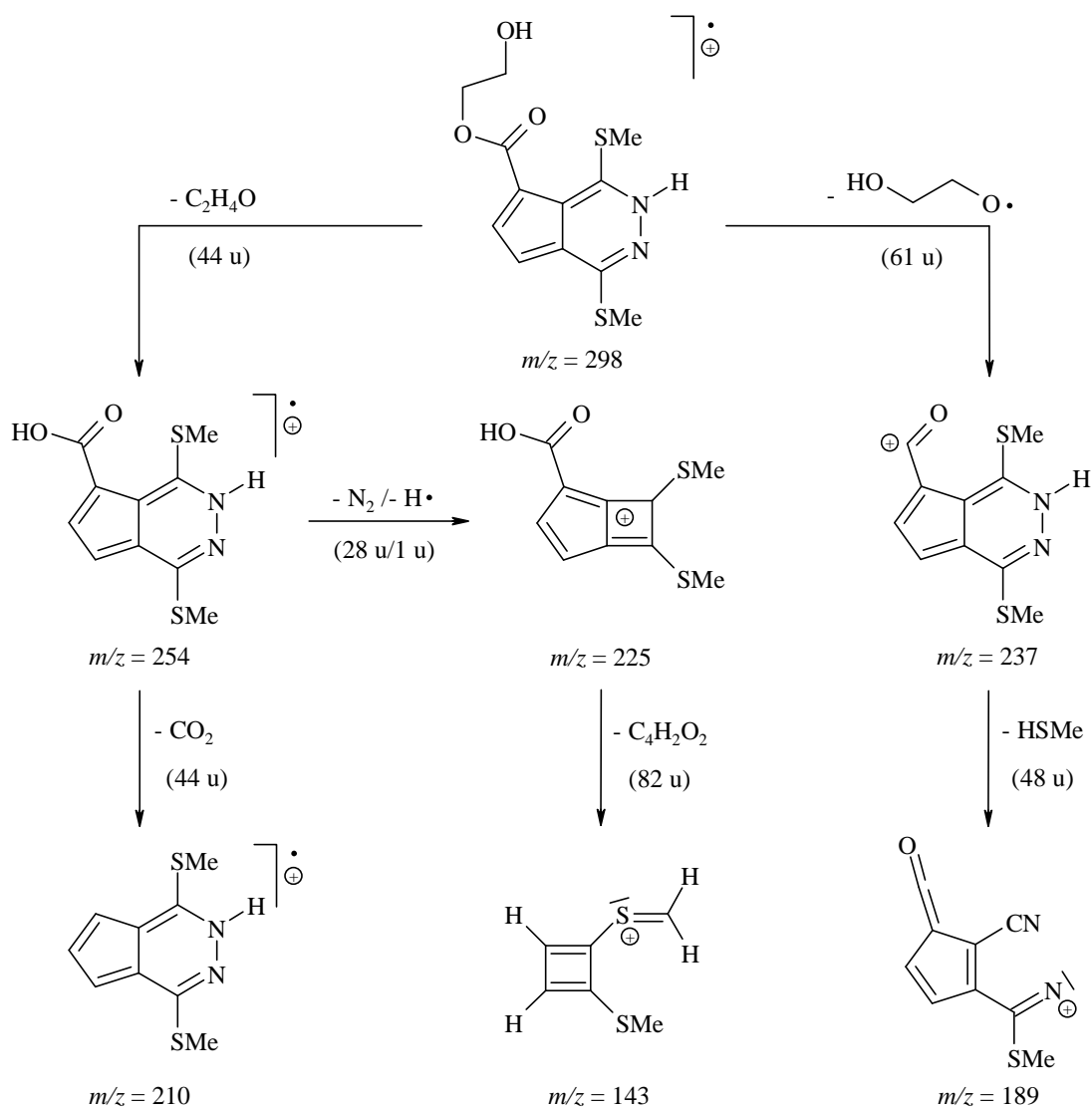
<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)</i>	<i>Zuordnung</i>
12.60, bs, 1H	NH-Proton (mit D ₂ O austauschbar)
7.65, d, 1H, ³ J = 4.1 Hz 6.59, d, 1H, ³ J = 4.1 Hz	Methinprotonen des Fünfrings
4.29, m _c , 2H, 3.86, m _c , 2H	Methylenprotonen
2.94, bs, 1H	OH-Proton (mit D ₂ O austauschbar)
2.75, s, 1H, 2.69, s, 1H	Methylprotonen der Methylthiogruppen

Tab. 23: Daten aus dem 300-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **116**.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>	<i>Zuordnung</i>
165.23	Carbonylkohlenstoffatom des Esters
151.06, 148.09, 143.54, 123.73, 112.83	quartäre Kohlenstoffatome
133.87, 106.32	Methinkohlenstoffatome des Fünfrings
65.99, 61.27	Methylenkohlenstoffatome
14.38, 12.87	Methylkohlenstoffatome der Methylthiogruppen

Tab. 24: Daten aus dem 75-MHz-¹³C-NMR -Spektrum von **116**.

Für das Cyclopenta[*d*]pyridazin **116** zeigt ein EI-Massenspektrum den Peak des Molekülions bei $m/z = 298$. Neben dem Basispeak bei $m/z = 237$ treten noch weitere Signale für Fragmentationen auf, denen in einem Zerfallsschema Strukturen zugeordnet werden können (Schema 27).

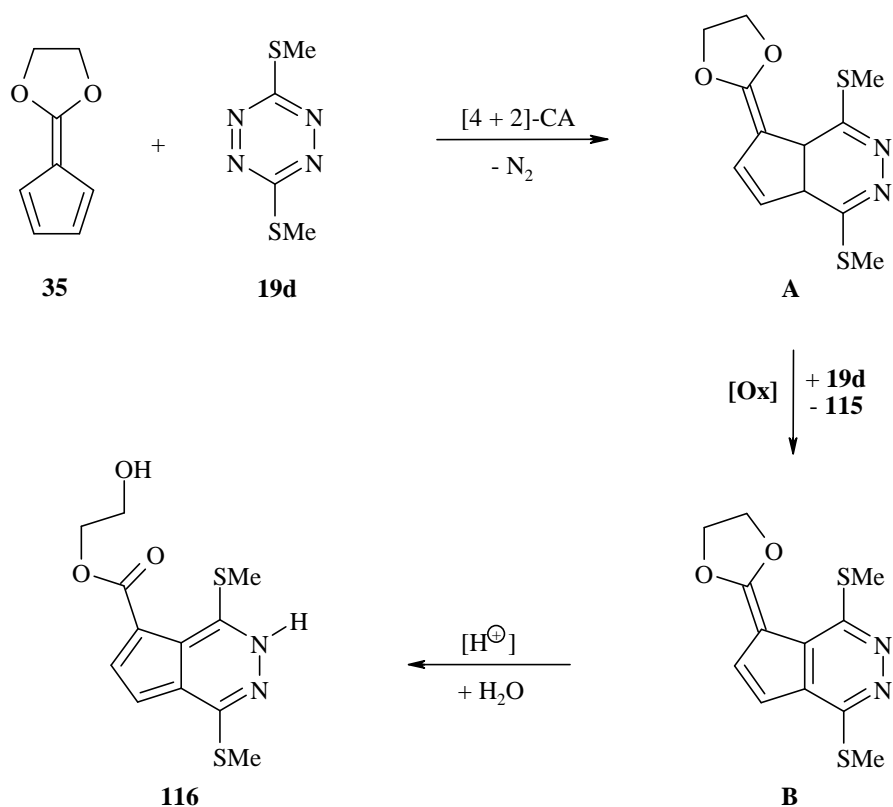


Schema 27: Massenzerfall des Cyclopenta[*d*]pyridazins **116**.

Aufgrund der geringen Substanzmenge konnte keine exakte Elementaranalyse angefertigt werden. Dafür ergab ein hochaufgelöstes Massenspektrum des Molpeaks eine experimentell ermittelte Masse von $m/z = 298.0449$ u. Der berechnete Wert für die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ beträgt $m/z = 298.0446$ u.

Im FT-IR-Spektrum von **116** sind die OH- und NH-Valenzschwingungsbanden bei 3374 cm^{-1} bzw. 3180 cm^{-1} zu sehen. Ebenso ist eine sehr intensive Bande bei 1654 cm^{-1} sichtbar, die der CO-Valenzschwingung einer konjugierten CO-Doppelbindung eines Esters zugeordnet werden kann.

Für die Bildung des Cyclopenta[*d*]pyridazins **116** nehmen wir folgenden Mechanismus an:



Schema 28: Bildungsmechanismus des Cyclopenta[*d*]pyridazins **116**.

Nach einer $[4+2]$ -Cycloaddition des Fulvens **35** mit dem 1,2,4,5-Tetrazin **19d** und der anschließenden Stickstoffabspaltung erfolgt eine Oxidation des Zwischenproduktes **A** durch das 1,2,4,5-Tetrazin **19d**. Das begründet die Isolierung des 1,4-Dihydro-1,2,4,5-tetrazins **115**. Die Bildung des Esters **116** aus **B** durch Ringöffnung des 1,3-Dioxolanrings kann durch Hydrolyse bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel erklärt werden. Welches der beiden möglichen NH-Tautomeren von **118** vorliegt, konnten wir nicht klären.

2.2.5 Zusammenfassung der Versuchsergebnisse der Cycloadditionen

Fasst man die Resultate aus den beschriebenen Ergebnissen zusammen, so lässt sich Folgendes festhalten:

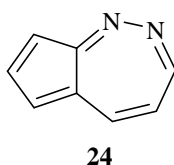
- 1.) Reaktionen des Ketenacetals **35** mit den verwendeten 1,2,4,5-Tetrazinen **19** führen nicht zur Bildung von 5,6-Diazaazulenen gemäß einer [6+4]-Cycloaddition.
- 2.) Mit allen verwendeten 1,2,4,5-Tetrazinen geht das Ketenacetal **35** [4+2]-Cycloadditionen über die endocyclischen Kohlenstoffatome C1 und C2 ein. Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten an den 1,2,4,5-Tetrazinen beeinflusst den Reaktionsweg zugunsten einer [6+4]-Cycloaddition nicht, dagegen aber die Reaktionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten an Produkten bei den beobachteten [4+2]-Cycloadditionen. Die unterschiedlichen Reaktivitäten der 1,2,4,5-Tetrazine **19** bestätigen dabei die in der Literatur beschriebenen Reaktivitäten der 1,2,4,5-Tetrazine bei Cycloadditionsreaktionen im Allgemeinen^[96].
- 3.) Unter den verwendeten Reaktionsbedingungen entstehen bei den Cycloadditionen von **35** mit den 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazinen **19a,b** ausschließlich die Bis-Pyridazine **103** während bei den 1,2,4,5-Tetrazinen **19c,d** nur die Bildung von Monocycloadditionsprodukten beobachtet wird.
- 4.) Das 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) ist gegenüber den 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazinen **19a,b** weniger reaktiv als das 6-Dimethylaminofulven (**18**), was durch Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Reaktionen des Fulvens **18** mit entsprechenden 1,2,4,5-Tetrazinen hervorgeht^[28].

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden keine weiteren Cycloadditionsversuche zur Synthese von 5,6-Diazaazulenen durchgeführt. Im Folgenden gehen wir auf die Versuche zur Darstellung von Cyclopenta[*c*]1,2-diazepinen ein.

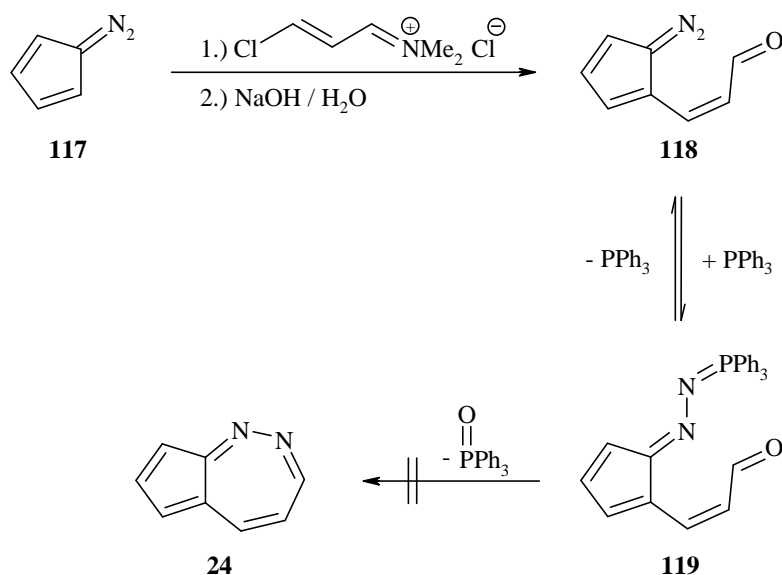
2.3 Versuche zur Synthese von 4,5-Diazaazulen

2.3.1 Synthesekonzept

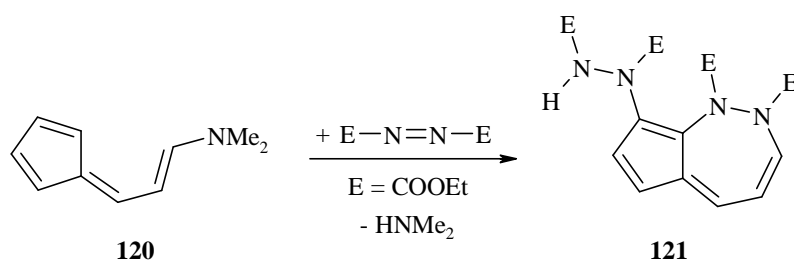
Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Vertretern des in der Literatur noch unbekannten Cyclopenta[*c*]1,2-diazepins (**24**) bzw. 4,5-Diazaazulens (**24**).



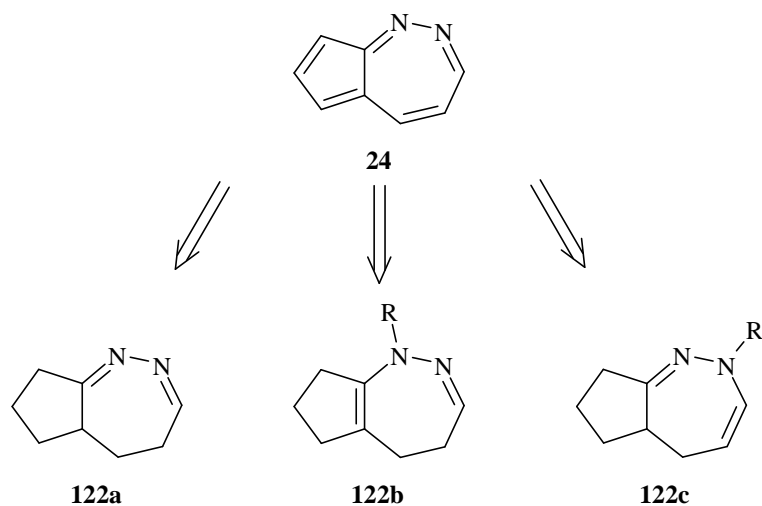
In der Vergangenheit wurde von P. Kluge^[21] versucht, ausgehend von Derivaten des Cyclopentadiens durch Angliederung eines Siebenrings an den bestehenden Fünfring ein 4,5-Diazaazulensystem ohne Dehydrierungsreaktionen aufzubauen. Dazu wurde das 3-(Diazocyclopentadien-2-yl)-acrolein (**118**) durch die Einführung eines C₃-Synthons in Diazocyclopentadien (**117**) dargestellt. Im Anschluss sollte durch Umsetzung von **118** mit Triphenylphosphan über eine intramolekulare Wittig-Reaktion das 4,5-Diazaazulen (**24**) gebildet werden. Außer einem Gleichgewicht zwischen **118** und 2-(Prop-1-en-3-yl-1-yl)-cyclopentadienon-triphenylphosphazin (**119**) wurde keine Reaktion zum 4,5-Diazaazulen (**24**) beobachtet.



Ebenso führten die Versuche von P. Kluge^[21], ausgehend von 6-(2-Dimethylaminovinyl)-fulven (**120**) durch Cycloaddition mit Azodicarbonsäure-diethylester sowie anschließender Hydrolyse und Decarboxylierung das 4,5-Diazaazulen (**24**) darzustellen, nicht zum Erfolg. Es wurde das Dihydro-4,5-diazaazulen **121** gebildet, dessen Folgereaktionen nicht zu Vertretern von **24** führten.



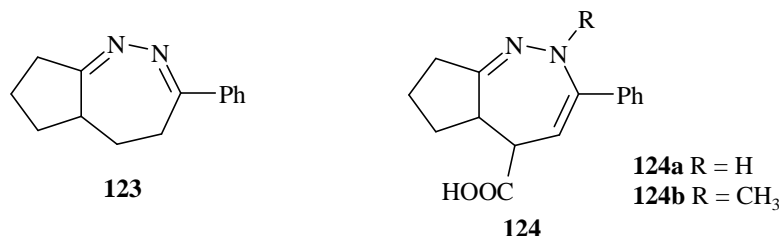
Eine mögliche Synthese von 4,5-Diazaazulen sollte sich durch Dehydrierung von Hexahydro-cyclopenta[*c*]1,2-diazepinen der allgemeine Struktur **122a**, bzw. Dehydrierung und Abspaltung von möglichen Substituenten an N-1 oder N-2 der Strukturen **122b** und **122c** verwirklichen lassen (Schema 29).



Schema 29: Retrosynthese des 4,5-Diazaazulens **24**.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher versucht werden, 1,2-Diazepine des Typs **122** darzustellen und diese anschließend durch Dehydrierung in die entsprechenden Derivate des 4,5-Diazaazulens (**24**) überzuführen.

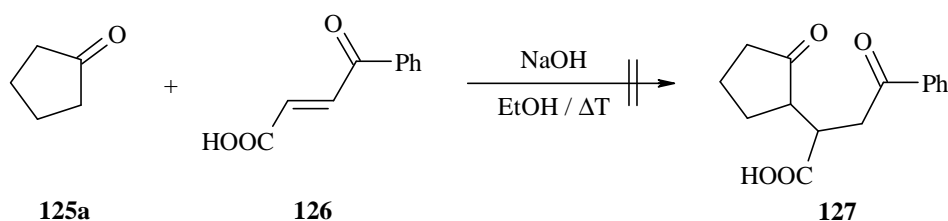
Dazu erschien uns die Synthese der in der Literatur beschriebenen Hexahydro-cyclopenta[*c*] 1,2-diazepine **123** und **124** als potenzielle Vorstufen für 4,5-Diazaazulene sinnvoll. Nach Literaturangaben werden diese aus den korrespondierenden 1,5-Diketonen durch Kondensation mit den entsprechenden Hydrazinen gewonnen^[101,102].



2.3.2 Synthese von 1,5-Diketonen

2.3.2.1 Versuche zur Darstellung von 3-Benzoyl-2-(cyclopentanon-2-yl)-propionsäure (**127**)

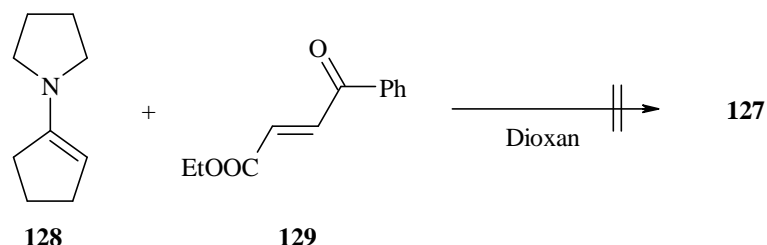
A. Sammour^[102] beschreibt die Darstellung von 3-Benzoyl-2-(cyclopentanon-2-yl)-propionsäure (**127**) durch Michael-Addition von Cyclopentanon (**125a**) an 3-Benzoyl-acrylsäure (**126**) in Ethanol und Natronlauge.



Bei allen Versuchen, die 1973 beschriebene Synthese entsprechend nachzuvollziehen, erhielten wir dunkle uneinheitliche, nicht zu charakterisierende Produkte. Die physikalischen Eigenschaften der Produkte entsprachen nicht denen von den Autoren beschriebenen.

Die Darstellung von **127** unter den Reaktionsbedingungen von A. Sammour^[102] erschien uns als nicht vielversprechend und wenig seriös, so dass wir eigene Versuche zur Synthese von **127** durchführten.

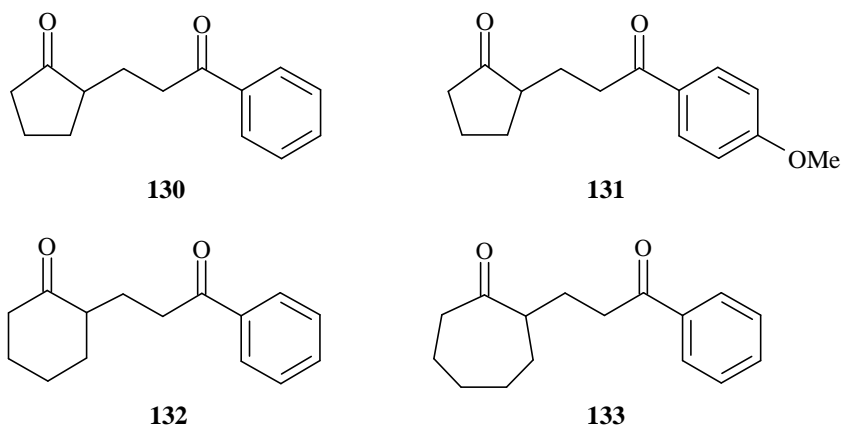
Die Reaktion von N-(Cyclopenten-1-yl)-pyrrolidin (**128**) mit 3-Benzoyl-acrylsäure-ethylester (**129**) in Dioxan führte nicht zur Bildung des gewünschten Produktes **127**.



Auch das Erhitzen des Ethylesters **129** in Cyclopentanon (**125a**) nach einer Methode von F. Lions^[101] lieferte ebenso nicht das 1,5-Diketon **127**.

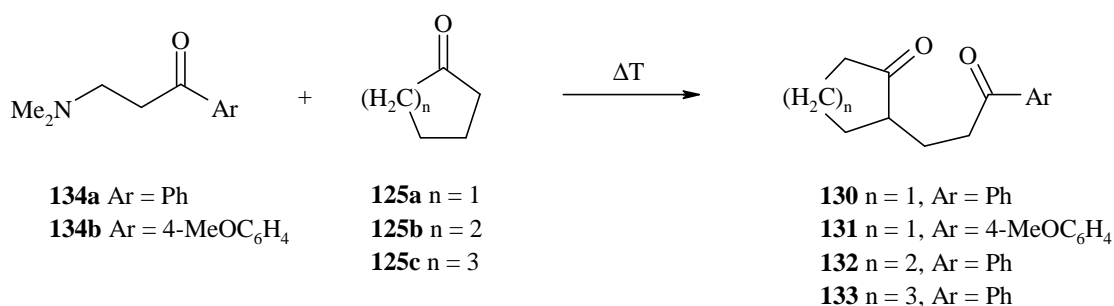
Somit konnte die Kondensation von **127** mit Hydrazin bzw. Methylhydrazin zu den Cyclopenta[*c*]1,2-diazepinen **124** nicht durchgeführt werden. Es bleibt damit auch offen, ob A. Sammour^[102] die 1,2-Diazepine **124** überhaupt dargestellt hat, da seine Beweise nur auf IR- und Elementaranalyse-Daten basieren. Auf diese mangelhafte Beweisführung bei der Strukturaufklärung der Verbindungen **124** wies bereits R.I. Fryer^[103] in seinen Untersuchungen hin und hielt die Zuordnung dieser Strukturen für sehr zweifelhaft.

Daraufhin versuchten wir andere literaturbekannte 1,5-Diketone herzustellen, um diese mit verschiedenen Hydrazinen umzusetzen. Dabei standen vorerst die 1,5-Diketone **130** und **131** im Vordergrund, welche einen Cyclopentanonring enthalten. Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten außerdem noch die 1,5-Diketone **132** und **133** für entsprechende Umsetzungen dargestellt werden.

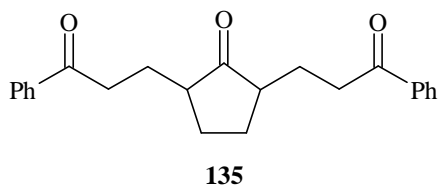


2.3.2.2 Synthese der 1,5-Diketone 130-133

45-48 Nach einer Methode von F Lions^[101] synthetisierten wir die 1,5-Diketone **130-133** durch Erhitzen von 3-Dimethylaminopropiophenon^[104] (**134a**) bzw. 2-Dimethylaminoethyl-4-methoxyphenyl-keton^[104] (**134b**) mit den jeweiligen Cycloketonen **125** in Ausbeuten von 19 - 80 %.



Dabei konnten wir, im Gegensatz zu F. Lions, auch das 2,5-Bis(3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**135**) in 27 % Ausbeute isolieren. Allerdings wurde dieses Triketon **135** schon von G.L. Buchanan^[105] bei Untersuchungen thermischer Michael-Additionen unter anderen Reaktionsbedingungen gefunden.

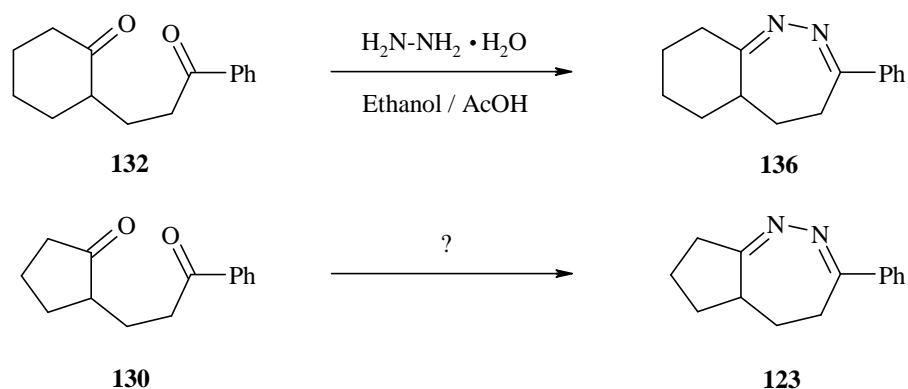


Die Erhöhung des Überschusses an Cyclopentanon (**125a**) oder das langsame Zutropfen der Mannich-Base **134a** zum Cyclopentanon (**125a**) veränderte das Produktverhältnis von **130** zu **135** nicht.

2.3.3 Umsetzungen der 1,5-Diketone 130-132 mit Hydrazinen

Die Umsetzungen von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) bzw. von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**132**) mit Hydrazinhydrat führen nach F. Lions^[101] zu den 1,2-Diazepinen **123** und **136**. Während die Autoren die Synthese von **136** beschreiben, verzichten sie auf experimentelle Angaben für die Darstellung von **123**. Lediglich eine Elementaranalyse der bei 196 °C schmelzenden hellgelben Nadeln von **123** wird angegeben. Die Autoren führen keine NMR-, IR- oder MS-Daten für die Verbindungen **123** und **136** an. Die vorgeschlagenen Strukturen basieren ausschließlich auf Elementaranalysen und der Umwandlung dieser Verbindungen unter sauren Bedingungen in Pyridin-Derivate.

Auf diese mangelhafte Beweisführung bei der Strukturaufklärung von **123** und **136** wies auch R.I. Fryer^[103] hin und hielt die Strukturzuordnungen von F. Lions für sehr zweifelhaft.

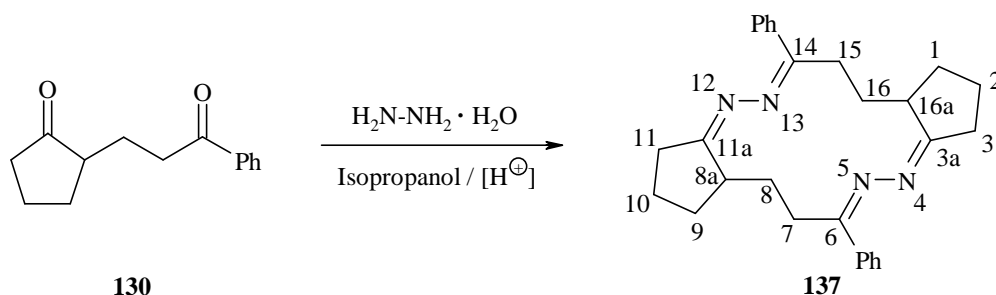


Wir versuchten die von F. Lions beschriebene Darstellungsmethode von **136** auch auf die Synthese von **123** zu übertragen. Als Kondensationspartner sollten nicht nur Hydrazin sondern auch Methylhydrazin und verschiedene Phenylhydrazine verwendet werden. Die bei diesen Reaktionen entstehenden Produkte sollten vollständig charakterisiert werden und dabei einen Beitrag zur Aufklärung der Strukturen **123** und **136** leisten.

2.3.3.1 Versuche zur Synthese von 4,5,5a,6,7,8,-Hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin (123)

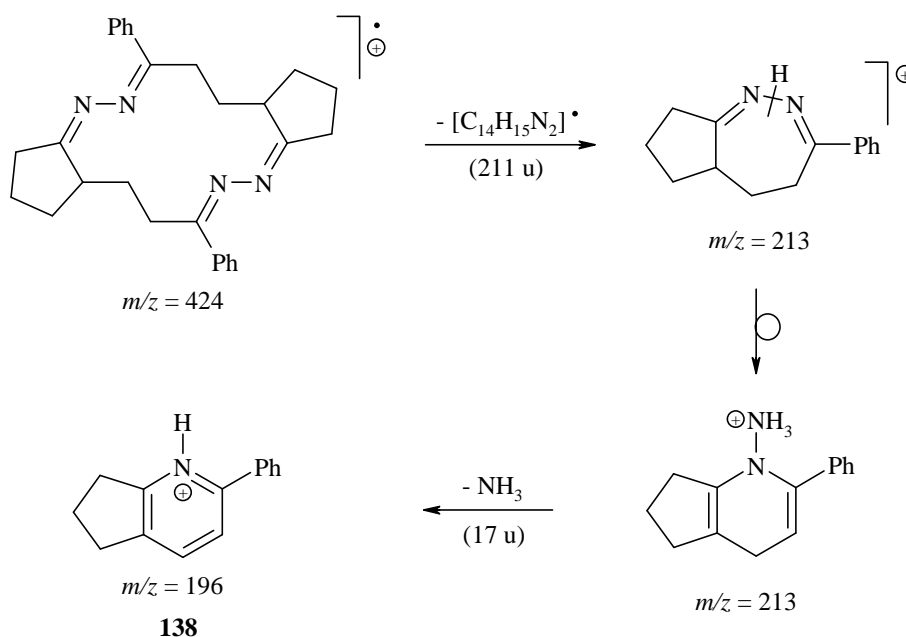
- 49 Die Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) mit einem Äquivalent Hydrazinhydrat und katalytischen Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Isopropanol lieferte einen hellgelben Feststoff, dessen Schmelzpunkt mit 196-198 °C dem der von F. Lions^[101] synthetisierten Verbindung entspricht.

Nach eingehenden MS-, IR- und NMR-Untersuchungen sowie einer Elementaranalyse handelt es sich um 6,14-Diphenyl-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (**137**), das wir im Folgenden als Tetraaza[14]annulen bezeichnen. Wir erhielten diese Verbindung in 41 % Ausbeute.



Im Infrarotspektrum von **137** ist bei 1636 cm^{-1} eine sehr intensive Bande zu sehen, die der Valenzschwingung der CN-Doppelbindung zugeordnet werden kann. Weiterhin sind die CH-Valenzschwingungsbanden bei 3066 cm^{-1} für aromatische CH- und zwischen 3000 cm^{-1} und 2870 cm^{-1} für aliphatische CH-Gruppen sichtbar. Die im Edukt **130** vorhandene intensive Valenzschwingungsbande der beiden CO-Doppelbindungen ist nicht mehr zu beobachten.

Im EI-Massenspektrum tritt der Molpeak bei $m/z = 424$ auf. Das Basissignal wird bei $m/z = 196$ beobachtet und kann dem Fragmention **138** zugeordnet werden (Schema 30). Im FD-Massenspektrum von **137** tritt das Basissignal bei $m/z = 425$ auf, das einer protonierten Form des Tetraaza[14]annulens **137** entspricht.



Schema 30: Fragmentierung des Tetraaza[14]annulens **137**.

Im Zusammenhang mit der Elementaranalyse ergibt sich die korrekte Summenformel von $C_{28}H_{32}N_4$.

Es gelang uns, vom Tetraaza[14]annulen **137** Kristalle zu züchten, mit denen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde. Sie bestätigt die von uns vorgeschlagene Struktur. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen pro Elementarzelle.

Wie aus der Röntgenstruktur in Abbildung 17 hervorgeht, ist der 14-Ring nicht planar. Die Atome C(3)-C(4)-C(5)-C(6) liegen in einer Ebene, was der Diederwinkel von 179.0° verdeutlicht. Der Diederwinkel C(7)-N(1)-N(2)-C(3) mit 133.7° zeigt die Torsion um die Bindungsachse N(1)-N(2) in diesem Teils des Moleküls an. Dadurch ist die Konjugation der beiden CN-Doppelbindungen verringert, wohingegen die Konjugation des Phenylrings mit der Doppelbindung N(2)-C(3) durch eine nur leichte 10.0° [N(2)-C(3)-C(11)-C(12)] Abweichung gegeben ist.

Weiterhin ist die Symmetrie des Moleküls sichtbar. Mit einem Inversionszentrum innerhalb des 14-Ringes wird das Molekül der Punktgruppe C_i (bzw. S_2) zugeordnet. Es handelt sich hierbei um die *meso*-Verbindung.

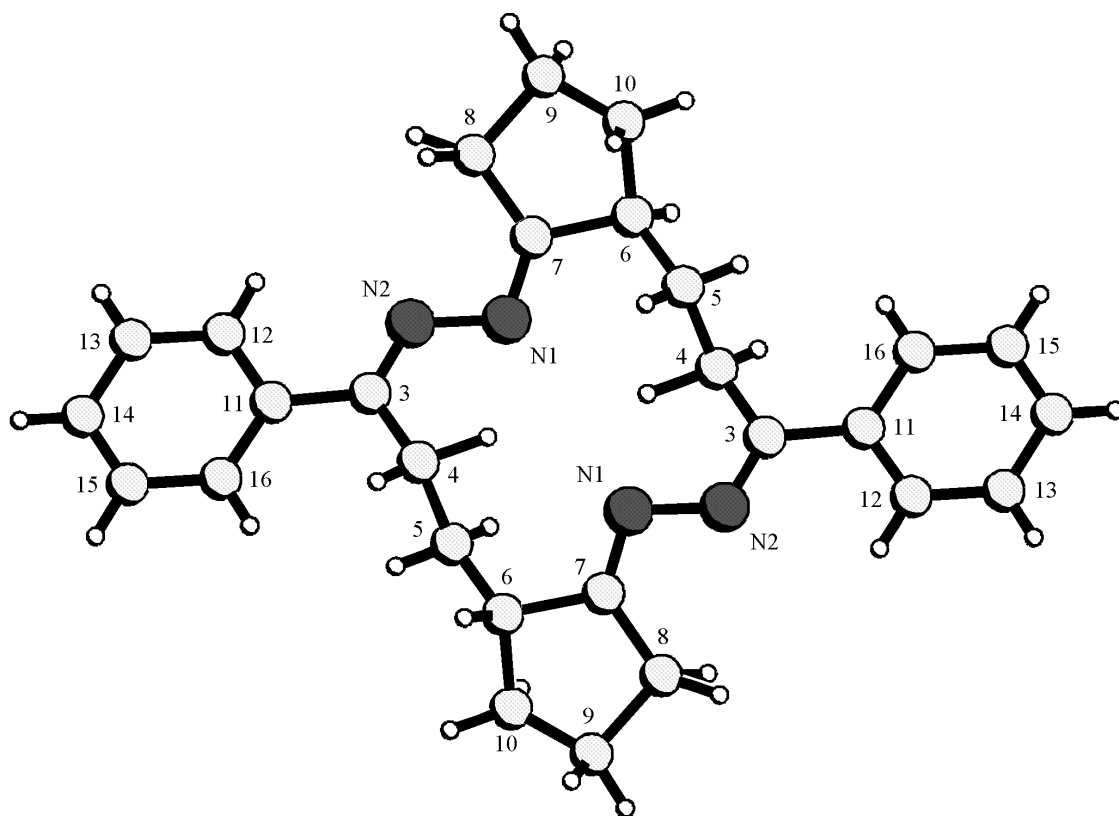


Abb. 17: Röntgenstruktur des Tetraaza[14]annulens **137**. Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der IUPAC-Nummerierung.

Das Tetraaza[14]annulen **137** wurde mit Hilfe von NMR-Experimenten intensiv untersucht. Zuerst wurden NMR-Spektren in deuteriertem Chloroform, später auch in $[D_5]$ -Pyridin, aufgenommen.

Im 300-MHz- ^1H - sowie im 75-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **137** in CDCl_3 ist von Beginn an ein doppelter Signalsatz zu beobachten. Mit Hilfe von korrelierten $^1\text{H}/^1\text{H}$ -, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ - sowie NOESY-Experimenten konnte herausgefunden werden, dass es sich bei **137** um eine Mischung zweier chemisch sehr ähnlichen Verbindung **A** und **B** handelt. Das Verhältnis der Integrale der beiden Signalsätze im ^1H -NMR-Spektrum ist zu Anfang 86:14 (**A**:**B**) und verändert sich innerhalb von 24 h auf konstant 60:40 (**A**:**B**).

Ein Gleichgewicht zwischen zwei Konformationsisomeren kann ausgeschlossen werden, da NMR-spektroskopische Temperaturexperimente keine Veränderung der Signalintensitäten und Signalformen ergaben, und somit konnte auch keine Koaleszenzerscheinung an den Signalen beobachtet werden. Ebenso zeigt das phasenempfindliche NOESY-Experiment^[81] keine Korrelationssignale, welche durch Austauschprozesse hervorgerufen werden. Vermutlich sind die Verbindungen **A** und **B** diastereomer zueinander, welche sich dann chromatographisch trennen lassen müssten.

In Kieselgel-Dünnschichtchromatogrammen mit Laufmittelgemischen Essigester/Cyclohexan 1:1 bis 1:4 können zwei Verbindungen mit sehr geringem Unterschied in den Retentionsfaktoren (R_f) erkannt werden. Eine Trennung war aufgrund dessen nicht möglich. Mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 100:1 ist zwar ein größerer Unterschied der R_f -Werte erkennbar, doch konnte auch hier durch Säulenchromatographie an Kieselgel keine Trennung der beiden Verbindungen erzielt werden. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass es sich um eine protonenkatalysierte Isomerisierung der beiden Verbindungen an saurem Kieselgel oder in Chloroform handelt. Möglicherweise stehen die NMR-spektroskopischen Beobachtungen in direktem Zusammenhang mit den Chromatographieergebnissen. Demnach sollten die beiden unterschiedlichen Verbindungen der Chromatographie zu den zwei Spektrensätzen der NMR-Experimente gehören.

Bei Verwendung von neutralem Aluminiumoxid als stationäre Phase einer Säulenchromatographie mit Toluol/Essigester 6:1 konnte eine Fraktion erhalten werden, die fast ausschließlich die Verbindung **A** enthielt.

Von dieser Fraktion wurden NMR-Spektren in $[\text{D}_5]$ -Pyridin aufgenommen. Zu Beginn der Messungen ist ein doppelter Signalsatz von 92:8 (**A**:**B**) zu beobachten, welcher sich ebenfalls im Lauf der Zeit verändert. Nach 7 d beträgt das Verhältnis 84:16 (**A**:**B**), das dann konstant bleibt. Unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Verfahren, wie COSY und NOESY-Experimenten wurden die Zuordnungen der einzelnen Signale getroffen. Sie sind in den folgenden Tabellen 25 und 26 wiedergegeben.

Die Nummerierung der Atome von **137A** und **137B** in den Spektrentabellen richtet sich nach der Nummerierung der Röntgenstruktur von **137** (Abb. 17, s. S. 106). Sie weicht von der Nummerierung nach IUPAC ab und dient der besseren Übersicht sowie einer besseren Verständlichkeit in der Diskussion der Daten.

Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)		Zuordnung	
137A	137B		
8.16, m _c , 2H+2H 7.48, m _c , 3H+3H		<i>ortho</i> H-(12,16) <i>meta/para</i> H-(13,14,15)	aromatische Protonen
2.61, m _c , 1H+1H		H-6	Methinproton
3.51, dt, 1H $^2J = 12.2$ Hz $^3J = 12.2$ Hz $^3J = 4.4$ Hz	4.20, dt, 1H $^2J = 12.4$ Hz $^3J = 12.4$ Hz $^3J = 4.3$ Hz	H-4'	Methylenprotonen
3.12, dt, 1H $^2J = 12.1$ Hz $^3J = 12.1$ Hz $^3J = 5.6$ Hz	2.90, dt, 1H $^2J = 12.2$ Hz $^3J = 12.2$ Hz $^3J = 5.1$ Hz	H-4''	
2.70, ddd, 1H $^2J = 18.8$ Hz $^3J = 8.3$ Hz $^3J = 3.8$ Hz	2.75, ddd, 1H $^2J = 19.0$ Hz $^3J = 8.2$ Hz $^3J = 3.6$ Hz	H-8'	
2.20, m _c , 1H+1H		H-8''	
1.93, m _c , 2H	1.93, m _c , 1H 1.53, m _c , 1H	H-5	
1.80, m _c , 1H 1.45, m _c , 1H	1.86, m _c , 1H 1.30, m _c , 1H	H-10	
1.70, m _c , 1H+1H 1.53, m _c , 1H+1H		H-9	

Tab. 25: Daten aus dem 500-MHz- ^1H -NMR-Spektrum der Mischung von **137A** und **137B** in $[\text{D}_5]$ -Pyridin.

Wie aus der Tabelle 25 und der Abbildung 17 hervorgeht, sind insbesondere die Aufspaltungen der diastereotopen Methylengruppen C-4, C-8 und C-10 auffällig. Die Größe der jeweiligen Aufspaltung ist sehr unterschiedlich. Während in **137A** die Differenz der chemischen Verschiebung der H-4 Protonen nur $\Delta\delta = 0.39$ ppm und die der H-10 Protonen von $\Delta\delta = 0.35$ ppm beträgt, sind die Differenzen im Isomeren **137B** mit $\Delta\delta = 1.30$ ppm (H-4) und $\Delta\delta = 0.56$ ppm (H-10) sehr viel größer. Dazu kommt noch die zusätzliche Diastereotopie der Wasserstoffatome an C-5 von $\Delta\delta = 0.40$ ppm in **137B**.

Auch die H-8 Protonen sind diastereotop, doch die Differenz der chemischen Verschiebung ist bei beiden Isomeren etwa gleich. Durch die Diastereoetopie ergeben sich geminale Kopplungskonstanten von $^2J = 12.1\text{--}19.0\text{ Hz}$.

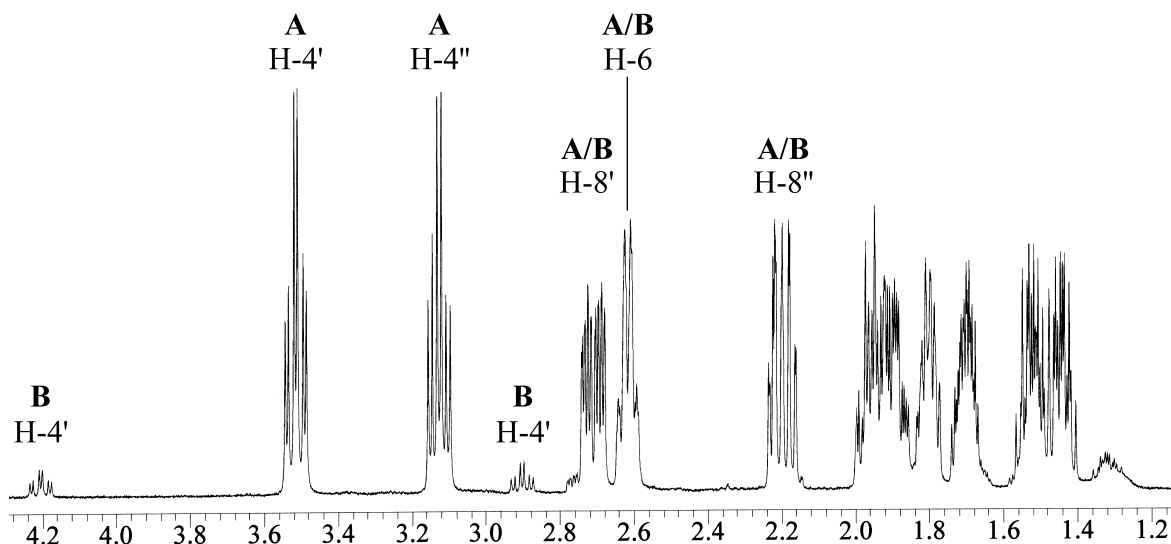


Abb. 18: Ausschnitt aus dem 500-MHz- ^1H -NMR der 92:8 Mischung von **137A** und **137B** in $[\text{D}_5]$ -Pyridin.

Ansonsten unterscheiden sich die beiden Isomeren nur unwesentlich in den Werten der chemischen Verschiebungen, was insbesondere auch an den δ -Werten des ^{13}C -Spektrums deutlich wird.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>		<i>Zuordnung</i>	
137A	137B		
172.98		C-7	quartäre Kohlenstoffatome der
161.03	161.16	C-3	C=N-Gruppen
138.22		C-11	quartäres Kohlenstoffatom des Phenylrings
129.83		C-14 <i>p</i>	tertiäre Kohlenstoffatome des Phenylrings
128.91		C-(13,15) <i>m</i>	
127.35		C-(12,16) <i>o</i>	
44.05	43.87	C-6	Methinkohlenstoffatom
26.31	27.58	C-4	Methylenkohlenstoffatome
29.75	31.68	C-5	
31.43	32.55	C-10	
23.12	23.16	C-9	
30.06	30.27	C-8	

Tab. 26: Daten aus dem 125-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung von **137A** und **137B** in $[\text{D}_5]$ -Pyridin.

Die unterschiedliche chemische Verschiebung der Signale gleicher Atomsorten der beiden Isomeren **A** und **B** wird durch die unterschiedliche chemische, bzw. magnetische, Umgebung erzeugt. Durch den Vergleich der δ -Werte der beiden Isomeren fällt auf, dass hauptsächlich in der Umgebung der Protonen an C-4 und C-5 ein Unterschied der chemischen Umgebung festzustellen ist.

Die durch den Raum wirkenden Anisotropie-Effekte der C=N-Doppelbindungen, der π -Elektronensysteme der Phenylringe und der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome müssen in den Isomeren verschieden sein. Diese unterschiedliche räumliche Anordnung der Atome ist bei Diastereomeren der Fall, was sich an Molekülmodellen veranschaulichen lässt^[54]. Wie bereits geschildert, schließen wir Konformationsisomerie anhand der durchgeführten Temperatur- und NOESY-Experimente aus.

Gleichzeitig müssen beide Isomere eine Symmetrie aufweisen, welche einen jeweiligen einfachen Signalsatz doppelt vorkommender Atome ermöglicht.

Dabei ergibt sich folgende Fragestellung:

- 1.) Welche symmetrischen Isomerenpaare von **137** sind möglich?
- 2.) Welcher plausible Mechanismus zur Umwandlung der beiden isomeren Verbindungen kann formuliert werden?

Aufgrund der zwei Stereozentren in **137** sind insgesamt vier Stereoisomere möglich, die in Abbildung 19 dargestellt sind. Liegt ein Inversionszentrum innerhalb des Moleküls vor, wie bei **137a** und **137b**, so verringert sich die Anzahl der insgesamt möglichen Stereoisomeren auf drei. Die Verbindung **137a** bzw. **137b** wird als *meso*-Verbindung bezeichnet, da ihr Spiegelbild identisch ist. Die zur *meso*-Form diastereomeren Verbindungen **137c** und **137d** sind enantiomer zueinander.

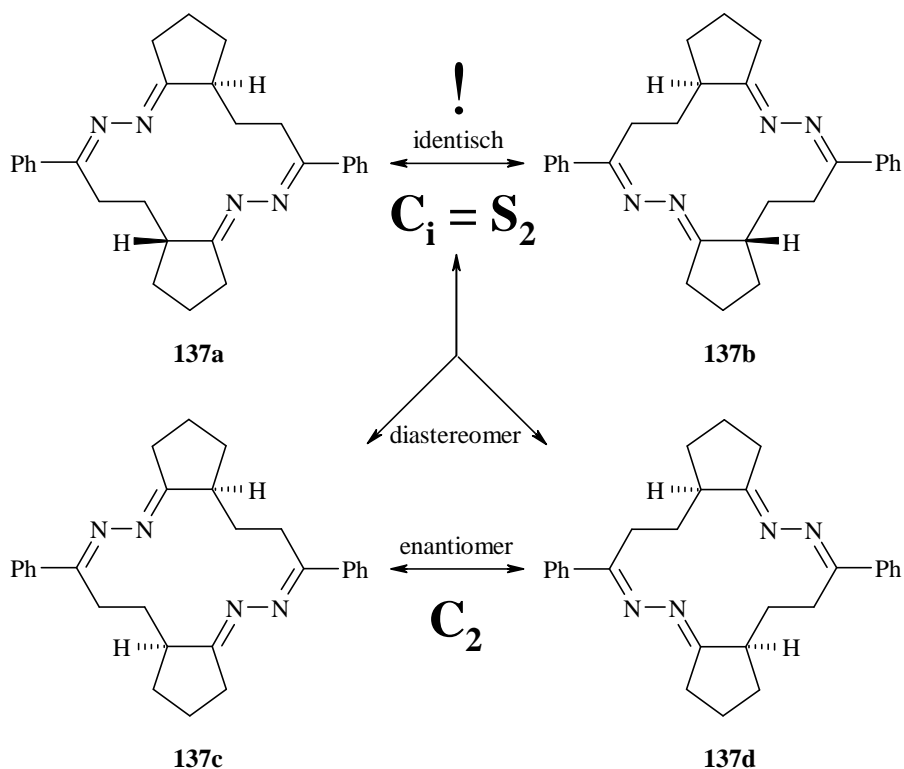
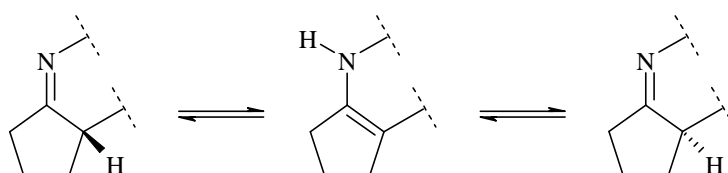


Abb. 19: Stereoisomere des Tetraaza[14]annulens **137**.

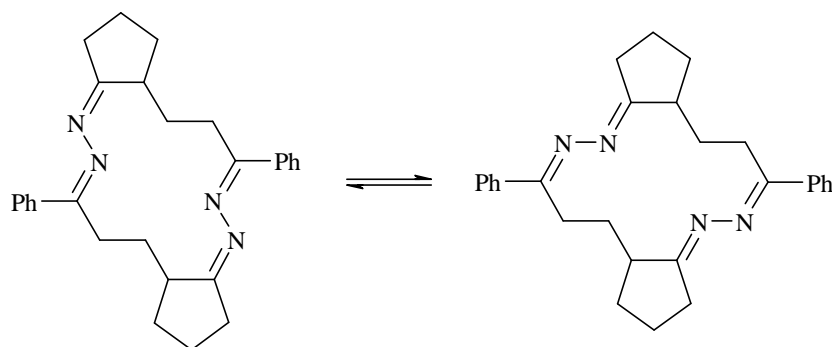
Somit ist das Vorliegen eines Gemisches aus (**137a/b**) und (**137c/d**) in Lösung wahrscheinlich. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in den chromatographischen und NMR-spektroskopischen Beobachtungen wieder. Die Symmetrie der Verbindungen steht im Einklang zu den spektral beobachtbaren Signalsätzen.

Gemäß der im Schema 31 dargestellten Tautomerie kann es durch katalytische Mengen an Säure oder Base zu Isomerisierungen an den Stereozentren in **137** kommen. Dabei spielt die CH-Acidität am Stereozentrum C-6 eine entscheidende Rolle. Das bei den NMR-Experimenten verwendete $CDCl_3$ enthält durch Luft- und Lichteinwirkung üblicherweise Spuren von Säure. Das verwendete $[D_5]$ -Pyridin kann als Base die Isomerisierung katalysieren.



Schema 31: Imin-Enamin-Tautomerie.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung für das Vorliegen eines Diastereomerenpaares ergibt sich aus der Konfigurationsisomerie der Azine^[56,106]. Aufgrund der cyclischen Struktur und Betrachtungen an einem 3D-Modell reduziert sich die mögliche Anzahl der Konfigurationsisomeren von **137** auf die zwei im Schema 32 gezeigten^[54].



Schema 32: Konfigurationsisomerie von **137**.

Solche Isomerisierungen werden in der Literatur durch eine Inversion am Stickstoff oder durch die Rotation um die C=N-Doppelbindung beschrieben^[56]. Die Energiebarrieren dieser beiden Mechanismen liegen aber im Bereich von 125-250 kJ/mol, so dass diese Isomerisierungen bei Raumtemperatur nicht auftreten können. Dadurch sollten die Isomere isolierbar sein. Isomerisierungsbarrieren sind aber gegenüber Einflüssen durch das Lösungsmittel und die Protonenkonzentration sehr empfindlich^[106].

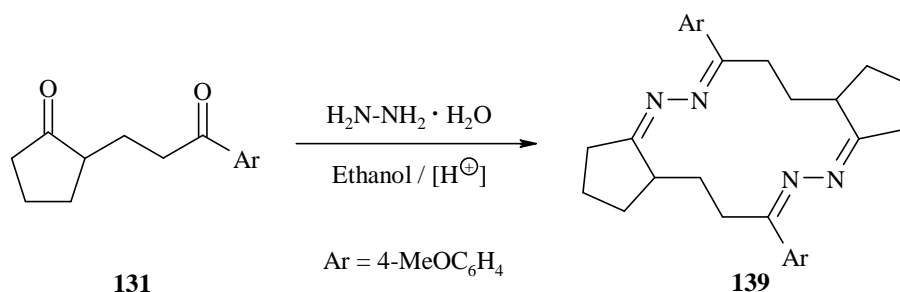
Zusammenfassend bleibt somit festzuhalten:

Bei der Synthese des Tetraaza[14]annulens **137** entsteht dies als ein Gemisch zweier zueinander diastereomeren Verbindungen **137A** und **137B**. Mögliche Strukturen für diese beiden Verbindungen unter Berücksichtigung der Symmetrie sind in Abbildung 19 und Schema 32 dargestellt. Weiterhin ist eine Isomerisierung von **137A** und **137B** durch Säure bzw. Base in Lösung anhand der geschilderten NMR-spektroskopischen und chromatographischen Beobachtungen festgestellt worden. Mechanismen zur Isomerisierung von **137A** und **137B** werden vorgeschlagen.

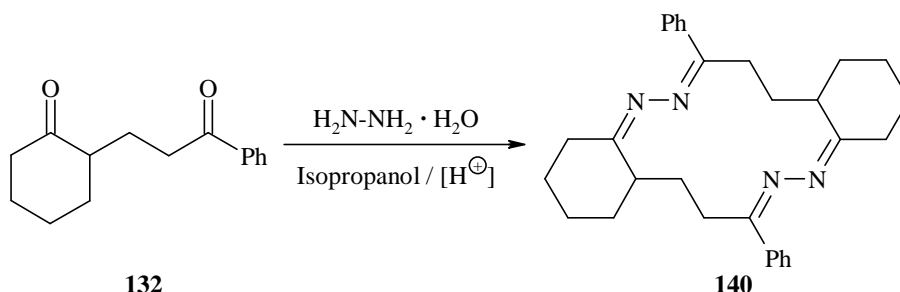
2.3.3.2 Umsetzungen der 1,5-Diketone **131** und **132** mit Hydrazin

Des Weiteren wurden die 1,5-Diketone **131** und **132** unter Säurekatalyse in Alkohol mit Hydrazin-Hydrat umgesetzt.

- 50** Im Falle von 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon **131** wurde in 75 % Ausbeute das 6,14-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (**139**) als hellgelber Feststoff mit einem Schmp. von 189 °C erhalten.



- 51** Die Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**132**) mit äquivalenten Mengen Hydrazinhydrat und katalytischen Mengen von *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Isopropanol lieferte das 7,16-Diphenyl-1,2,3,4,8,9,9a,10,11,12,13,17,18,18a-tetradecahydro-5,6,14,15-tetraaza-dibenzo[*a,h*]cyclotetradecen (**140**). Der gelbe Feststoff wurde in einer Ausbeute von 91 % isoliert.



Die Ergebnisse der MS-, IR- und NMR-Untersuchungen sowie der Elementaranalysen stimmen mit den angegebenen Strukturen von **139** und **140** überein und bestätigen diese.

Die NMR-Experimente der Tetraaza[14]annulene **139** und **140** in CDCl_3 zeigen auch hier jeweils einen doppelten Signalsatz, der eine Mischung zweier chemisch sehr ähnlicher Verbindungen anzeigt. Diese Untersuchungsergebnisse gleichen denen vom Tetraaza[14]annulen **137** und bringen keine neuen Erkenntnisse.

2.3.3.3 Synthese eines Cyclopenta[*c*]1,2-diazepins

Da unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen die Synthese eines Cyclopenta[*c*]diazepins nicht gelang, sollten diese verändert werden.

Nach dem *Zieglerschen Verdünnungsprinzip* wird bei einer ausreichenden Verdünnung eine intramolekulare Reaktion gegenüber einer intermolekularen Reaktion bevorzugt. Dazu werden nach Literaturangaben die Reaktionspartner in Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l eingesetzt^[107].

In unserem speziellen Fall wollen wir durch Verdünnung die intramolekulare Cyclisierung eines bei der Reaktion des 1,5-Diketons **130** mit Hydrazin entstehenden Monohydrazons zum Siebenring erzwingen.

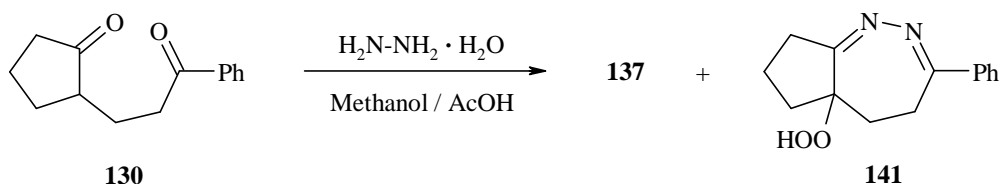
Entsprechend wurde 1 mmol des 1,5-Diketons **130** mit 1 mmol Hydrazin-Hydrat und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in 1 l Ethanol 5 Tage zum Sieden erhitzt. Wider Erwarten konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionslösung lediglich das schon bekannte Tetraaza[14]annulen **137** in 28 % Ausbeute isoliert werden.

Als weitere Modifizierung der Reaktionsbedingungen wurde die Synthesemethode von C.G. Overberger^[51] bzw. M. Lipp^[52] angewandt, welche schon die Darstellung des Cyclopenta[*d*]1,2-diazepins **50b** ermöglichte (s. S. 21).

- 52** Wird analog das 1,5-Diketon **130** mit der 5 fachen Menge von Hydrazin-Hydrat in einer Mischung aus Methanol und Essigsäure 2 h zum Sieden erhitzt, so lässt sich neben 9 % Tetraaza[14]annulen **137** eine neue Verbindung isolieren.

Bei dieser handelt es sich tatsächlich um ein Cyclopenta[*c*]1,2-diazepin, das jedoch eine weitere funktionelle Gruppe enthält.

Der farblose Feststoff, welcher bei 200 °C unter Zersetzung schmilzt, wurde nach eingehenden MS-, IR- und NMR-Untersuchungen sowie einer Elementaranalyse als 4,5,5a,6,7,8-Hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin-5a-hydroperoxid (**141**) identifiziert. Demnach erhielten wir diese in der Literatur nicht bekannte Verbindung in 21 % Ausbeute.

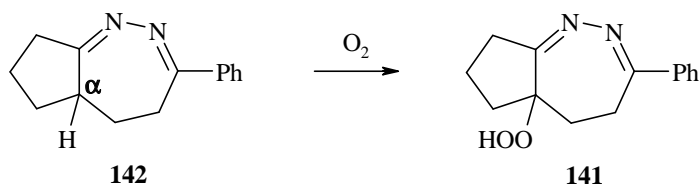


Im EI-Massenspektrum von **141** tritt der Molekülpeak bei $m/z = 244$ auf. Das Basissignal ist bei $m/z = 105$ sichtbar und wird dem Radikalkation des Benzimins (Ph-CH=NH) zugeordnet. Zusammen mit der Elementaranalyse erhalten wir die korrekte Summenformel von $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$.

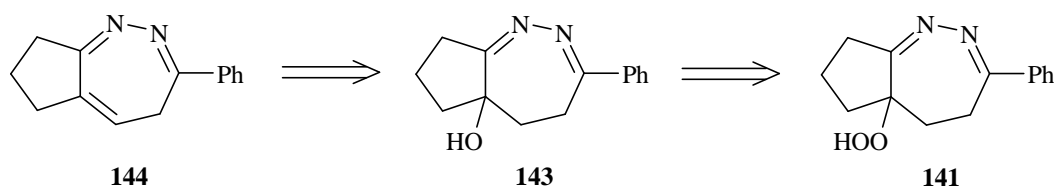
Durch Aufnahme eindimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie durch Ausführung zweidimensionaler NMR-Experimente, wie COSY und NOESY, konnten die Zuordnung der Resonanzsignale getroffen und somit die Struktur von **141** sicher aufgeklärt werden.

Die Bildung von **141** lässt sich analog der des 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-hydroperoxids (**62**) (s. Schema 10, S. 36) formulieren. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung wird das zunächst gebildete 4,5,5a,6,7,8-Hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin (**142**) leicht von Luftsauerstoff oxidiert.

Wie in **50b** ist auch in **142** das α -Wasserstoffatom des tertiären Kohlenstoffatoms in Nachbarschaft zur C=N-Doppelbindung aktiviert und kann deshalb leicht von Radikalen abstrahiert werden. In einer Radikalkettenreaktion wird das Hydroperoxid **141** gebildet.



Anschließend wurde versucht, das Hydroperoxid **141** zum Alkohol **143** zu reduzieren. Nachfolgende Wasserabspaltung sollte dann unter Einführung einer weiteren Doppelbindung zum Tetrahydro-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin **144** führen (Schema 33).



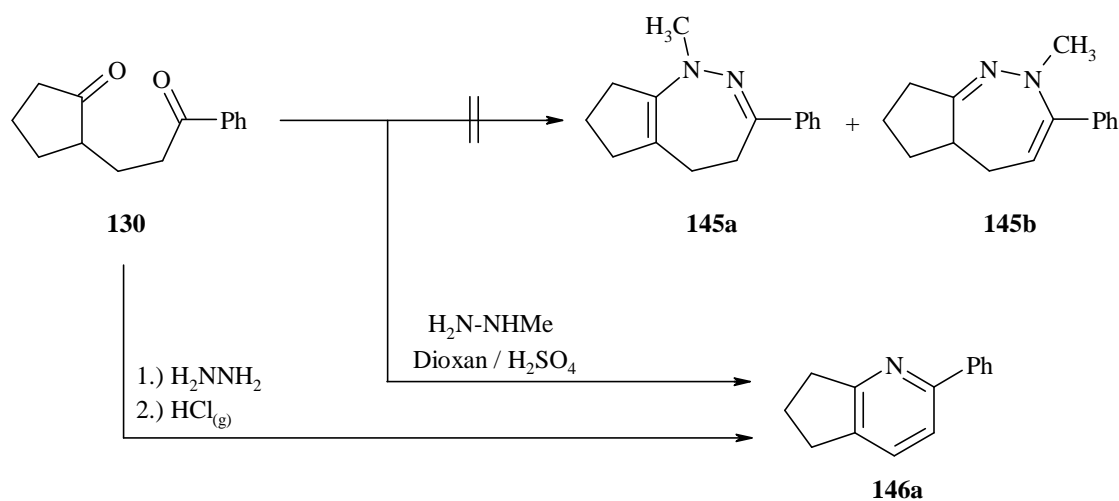
Schema 33: Retrosynthese des 1,2-Diazepins **144**.

Dabei wurden Reduktionsmethoden angewendet, welche schon zur erfolgreichen Synthese des Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-ols **75** führten (s. S. 45-47). Doch weder mit Kaliumiodid in Essigsäure, noch mit Natriumsulfit in wässrigem Methanol konnte bei vollständiger Umsetzung des Hydroperoxids **141** eine charakterisierbare Verbindung erhalten werden. Wir erhielten in allen Fällen dunkle polymerartige Substanzen, die keine aussagekräftigen Analysen ergaben.

Möglicherweise ist bei den Reduktionen das 1,2-Diazepin **144** entstanden, welches aufgrund geringer Beständigkeit zu nicht charakterisierbaren Verbindungen abreagierte.

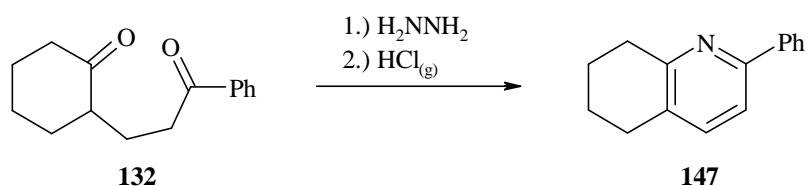
2.3.3.4 Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) mit Methylhydrazin

- 53** Die Reaktion von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) mit Methylhydrazin und Schwefelsäure in siedendem Dioxan führte nicht zu den gewünschten Hexahydrodiazepinen **145**, sondern zum literaturbekannten 6,7-Dihydro-2-phenyl-5*H*-[1]pyrindin (**146a**) in 21 % Ausbeute^[101,108].

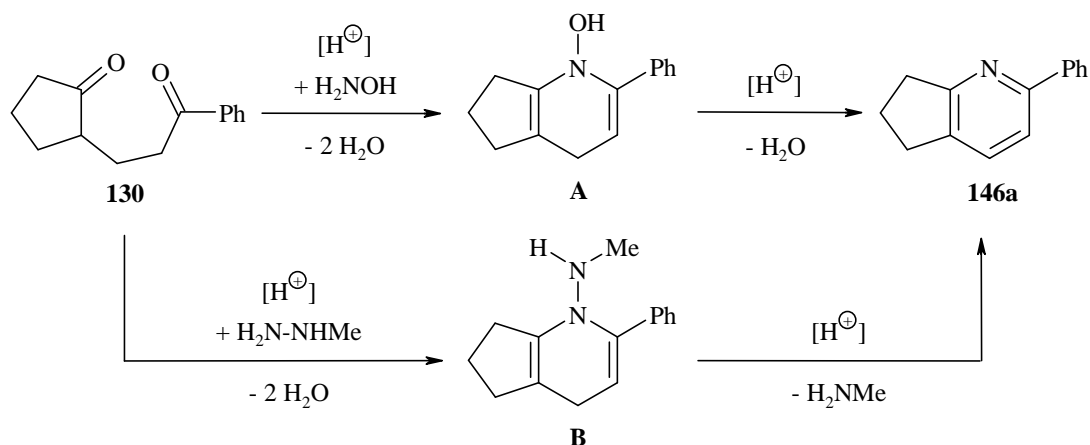


Dies deckt sich mit den Untersuchungen von F. Lions^[101], die bei der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff-Gas auf eine Schmelze des Reaktionsproduktes von **130** mit Hydrazin ebenfalls die Bildung des [1]Pyrindins **146a** in 16 % Ausbeute beobachteten.

Eine analoge Reaktion beobachtet F. Lions bei der Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**132**) mit Hydrazin und anschließender Reaktion mit Chlorwasserstoff-Gas zum 5,6,7,8-Tetrahydro-2-phenyl-chinolin (**147**).



Das [1]Pyridin **146a** wurde zuerst von F. Lions^[101] nach einer Methode von H. Stobbe^[109] durch die Reaktion des 1,5-Diketons **130** mit Hydroxylamin-Hydrochlorid dargestellt. Dabei verläuft die Reaktion über die Zwischenstufe **A**. In Anlehnung an diesen Bildungsmechanismus wird in unserem Fall aus einem Dihydropyridin **B** im letzten Reaktionsschritt, anstatt Wasser, Methylamin abgespalten (Schema 34).

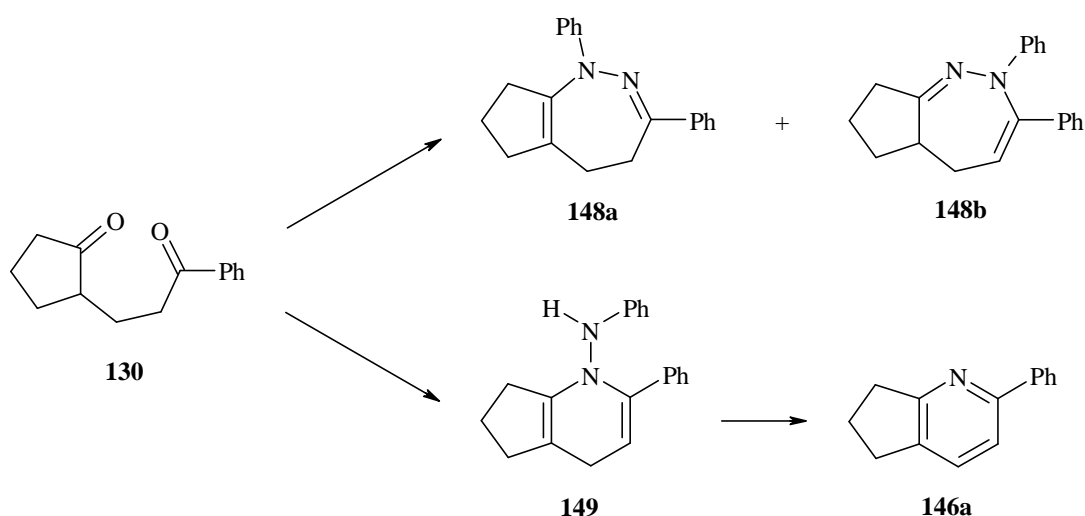


Schema 34: Bildungsmechanismus von 6,7-Dihydro-2-phenyl-5H-[1]pyridin (**146a**).

Aufgrund dieses Ergebnisses sowie jene in der Literatur beschrieben, wurde auf die Umsetzung von Methylhydrazin mit anderen 1,5-Diketonen verzichtet.

2.3.3.5 Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (130) mit Phenylhydrazin

Schließlich sollte das Reaktionsverhalten des 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanons (**130**) gegenüber Phenylhydrazin studiert werden. Dabei war es insbesondere von Interesse zu überprüfen, ob N-phenylsubstituierte Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **148** dargestellt werden können, oder ob eine Reaktion ähnlich der Umsetzung im Methylhydrazin zum [1]Pyrindin **146a** über die Zwischenstufe **149** abläuft.

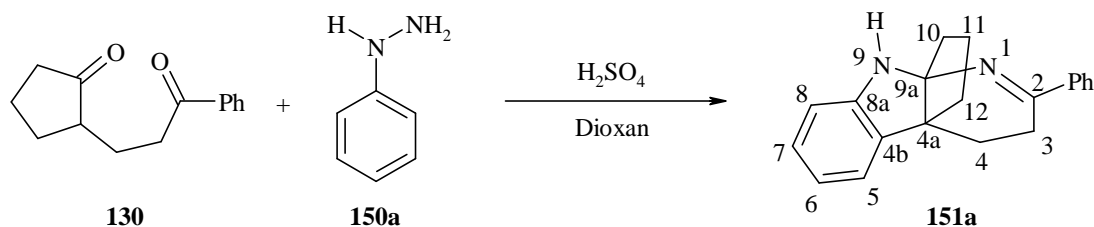


Schema 35: Synthetische Betrachtung der Umsetzung von Phenylhydrazin mit dem 1,5-Diketon **130**.

54a Die Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) mit Phenylhydrazin (**150a**) und Schwefelsäure in Dioxan bei Raumtemperatur war bereits nach 5 h Reaktionszeit anhand einer DC-Kontrolle vollständig abgelaufen.

Nach Aufarbeitung des komplexen Reaktionsgemisches konnte in 28 % Ausbeute eine hellgelbe, kristalline Substanz isoliert werden, welche nach Elementaranalyse und Massenspektrum die erwartete Summenformel $C_{20}H_{20}N_2$ besitzt. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie eine intensive NH-Valenzschwingungsbande bei 3230 cm^{-1} im IR-Spektrum zeigen allerdings, dass es sich bei der Verbindung nicht um die gewünschten 1,2-Diazepine **148** handeln kann. Auch die Bildung des möglichen [1]Pyrindins **149** gemäß Schema 35 konnte auf Grund der NMR-Daten ausgeschlossen werden.

Erst eine Röntgenstrukturanalyse lieferte den endgültigen Strukturbeweis der neuen Verbindung, bei der es sich um das in der Literatur nicht bekannte 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151a**) handelt.



Die NMR-Daten des α -Carbolins **151a** sind in den Tabellen 27 und 28 zusammengestellt. Die Zuordnungen der Signale erfolgte unter Zuhilfenahme von korrelierten ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie von NOESY-Experimenten. Die in den Tabellen verwendete Nummerierung der Atome entspricht der IUPAC-Nummerierung von **151a** und ist im Reaktionsschema oben abgebildet.

<i>Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)</i>	<i>Zuordnung</i>	
7.74, m _c , 2H 7.37, m _c , 3H	<i>ortho</i> <i>meta/para</i>	aromatische Protonen des Phenylrings
7.02, d, 1H $^2J = 7.0$ Hz 7.00, dt, 1H $^2J = 7.6$ Hz, $^3J = 1.3$ Hz 6.71, dt, 1H $^2J = 7.4$ Hz, $^3J = 0.9$ Hz 6.56, d, 1H $^2J = 7.7$ Hz	H-5 H-7 H-6 H-8	aromatische Protonen des Indolrings
4.29, bs, 1H	NH	Aminoproton des Indolrings
2.47, m _c , 2H 2.38, m _c , 1H 2.07, m _c , 2H 1.98, m _c , 2H 1.74, m _c , 3H	H-3 H-10 H-4/H-12 H-4/H-12 H-10/H-11	Methylenprotonen

Tab. 27: Daten aus dem 300-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von **151a** in CDCl_3 .

Im ^1H -NMR-Spektrum sieht man die zwei deutlich voneinander getrennten Signalgruppen der Protonen eines einfach- und eines 1,2-substituierten Phenylrings. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungsmuster der zwischen $\delta = 7.02$ - 6.56 auftretenden Signale sind typisch für ein Indolringsystem. Dazu passt auch das NH-Proton bei $\delta = 4.29$, das mit D_2O austauschbar ist. Die aromatischen Protonen des monosubstituierten Phenylrings treten bei $\delta = 7.74$ (*ortho*) und $\delta = 7.37$ (*meta/para*) auf. Auffällig ist die diastereotope Methylengruppe C-10. Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der H-10 Protonen von $\Delta\delta = 0.64$ ppm wird durch die unmittelbare Nachbarschaft der Aminoalgruppe erzeugt. Die beiden Protonen an C-10 haben durch die Fixierung im Molekül eine anisotrope magnetische Umgebung, da die beiden Stickstoffatome der Aminoalgruppe unterschiedlich hybridisiert sind.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>	<i>Zuordnung</i>	
163.44	C-2	Kohlenstoffatom der C=N-Gruppe
147.73	C-8a	quartäre aromatische Kohlenstoffatome
138.17	(C-2)-C	
133.21	C-4b	
128.06	<i>para</i>	tertiäre Kohlenstoffatome des Phenylrings
126.52	<i>meta</i>	
124.75	<i>ortho</i>	
125.79, 121.13	C-5/C-7	tertiäre Kohlenstoffatome des Indolrings
116.88	C-6	
107.20	C-8	
89.37	C-9a	Aminalkohlenstoffatom
48.00	C-4a	quartäres aliphatisches Kohlenstoffatom
40.32	C-10	Methylenkohlenstoffatome
39.57	C-12	
28.41	C-4	
22.41	C-3	
20.62	C-11	

Tab. 28: Daten aus dem 75-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **151a** in CDCl_3 .

Interessant ist auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die chemische Verschiebung des Aminalkohlenstoffatoms (C-9a) von $\delta = 89.37$. In diesem Bereich der δ -Skala sind sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom in der Regel nicht zu finden. Diese durch Entschirmung verursachte Hochfeldverschiebung wird durch die elektronegativeren Stickstoffatome erzeugt^[76].

Da, wie bereits geschildert, die IR- und NMR-spektroskopischen Methoden sowie die Massenspektrometrie keinen eindeutigen Strukturbeweis für **151a** lieferten, ließen wir eine Röntgenstruktur anfertigen (Abb. 20).

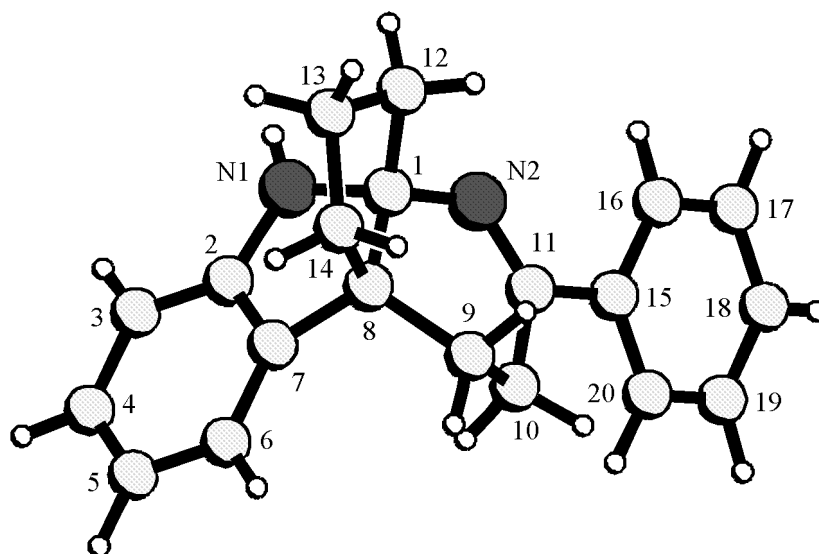


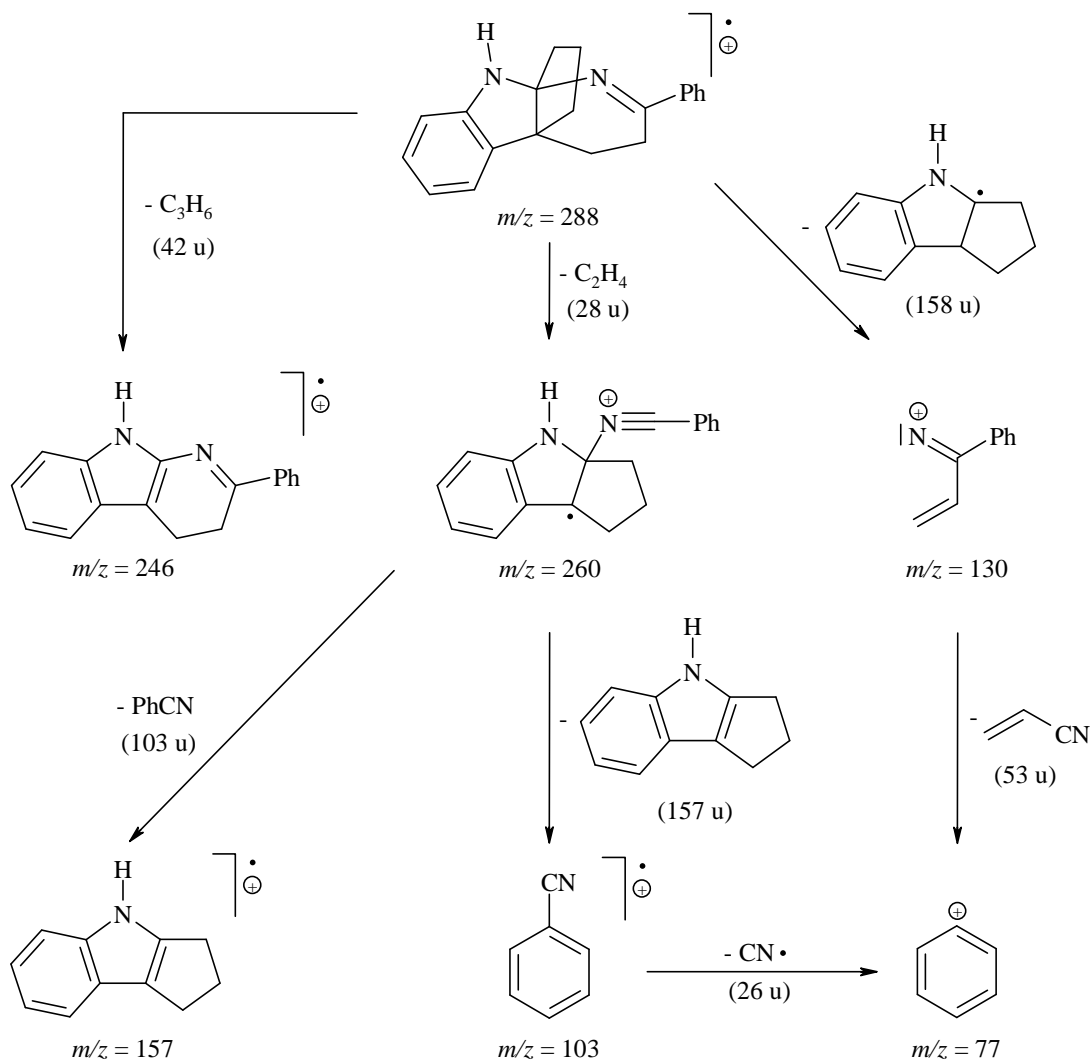
Abb. 20: Röntgenstruktur von 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carboline (**151a**).

Die Nummerierung der Atome entspricht nicht der IUPAC-Nummerierung.

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*-1 mit zwei Molekülen pro Elementarzelle. Der Abstand des Atoms N(1) zum Atom N(2) des benachbarten Moleküls in der Elementarzelle beträgt 303 pm. Dieser Wert entspricht typischen Abständen von Wasserstoffbrücken zwischen Stickstoffatomen (N-H \cdots N)^[64]. Das brückenbildende Proton der intermolekularen Wasserstoffbrücke hat dabei nach den Röntgenstrukturdaten von **151a** (s. Anhang) einen kürzeren Abstand zu N(1).

Der durch die Propanoverbrückung gebildete Fünfring im α -Carboline **151a** ist nicht eben und kann in verschiedenen Konformationen vorliegen. Dies wird durch eine Fehlordnung an C(13) im Kristall deutlich. Die CN-Bindungslängen C(1)-N(2) = 147.4 pm, C(1)-N(1) = 145.4 pm und N(2)-C(11) = 127.6 pm stehen im Einklang mit typischen C-N-Einfach- und C=N-Doppelbindungslängen. Die zwei Chiralitätszentren und die Fixierung der Methylengruppe C-10 [Röntgenstruktur = C(12)] in Nachbarschaft zur Amino-Gruppe, welche zu der erwähnten Signalaufspaltung der H-10 Protonen [Röntgenstruktur = H(12)] im ¹H-NMR-Spektrum führt, sind gut zu erkennen.

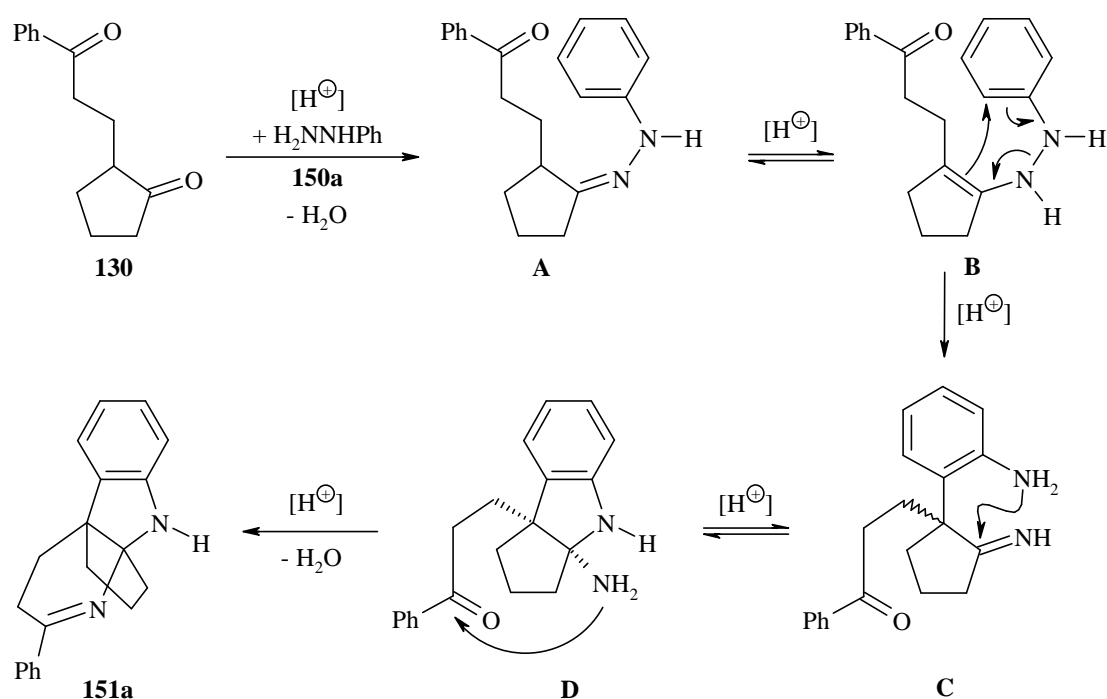
Das EI-Massenspektrum von **151a** zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 288$, der auch gleichzeitig den Basispeak darstellt. Für die wichtigsten Fragmentierungen können wir folgendes Zerfallsschema aufstellen (Schema 36).



Schema 36: Massenzerfall des α -Carbolins **151a**.

Die Bildung des α -Carbolins **151a** aus dem 1,5-Diketon **130** und Phenylhydrazin (**150a**) kann mit dem in Schema 37 gezeigten Reaktionsmechanismus beschrieben werden. Er entspricht weitgehend dem der *Fischer'schen Indol-Synthese*^[110], der die Indol-Darstellung aus einem Arylhydrazon eines Ketons oder Aldehyds in Gegenwart von Säure formuliert.

Nach Bildung des Phenylhydrazons **A** und dessen säurekatalysierte Umlagerung zum Enhydrazin **B** erfolgt eine [3,3']-sigmatrope Umlagerung (Diaza-Cope-Umlagerung) mit nachfolgender Rearomatisierung zur Verbindung **C**. Die Aminogruppe des Phenylrings greift das Iminkohlenstoffatom nucleophil an. Es entsteht Verbindung **D**, in der die primäre Aminogruppe und der 3-Oxo-3-phenyl-propyl-Rest *cis*-ständig zueinander sind. Eine zweite Kondensationsreaktion unter Bildung eines Sechsrings zum α -Carbolin **151a** ist schneller, als die Abspaltung eines Moleküls Ammoniak aus dem 2-Amino-Indol **D**.

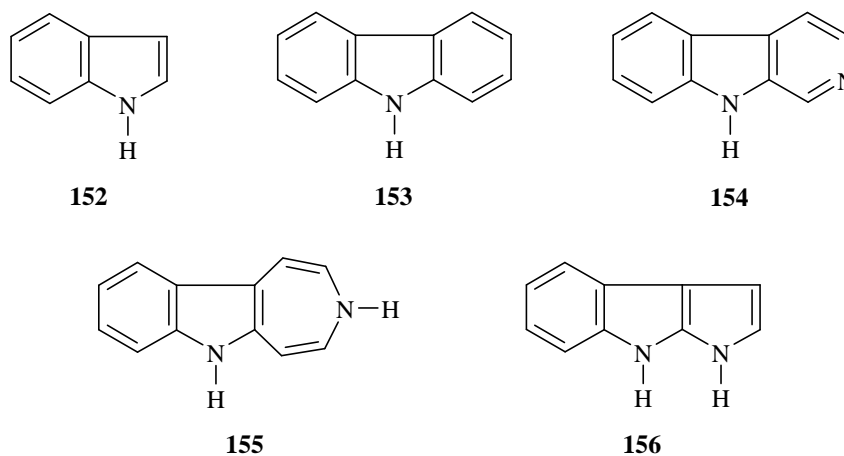


Schema 37: Bildungsmechanismus des α -Carbolins **151a**.

Verbindung **151a** entsteht als Racemat, da die Aminogruppe des Phenylrings von beiden Seiten an der Iminogruppe in **C** angreifen kann. Dieser Mechanismus eröffnet Möglichkeiten für eine große Zahl von Nebenreaktionen, worauf auch die geringe Ausbeute an **151a** zurückgeführt werden kann.

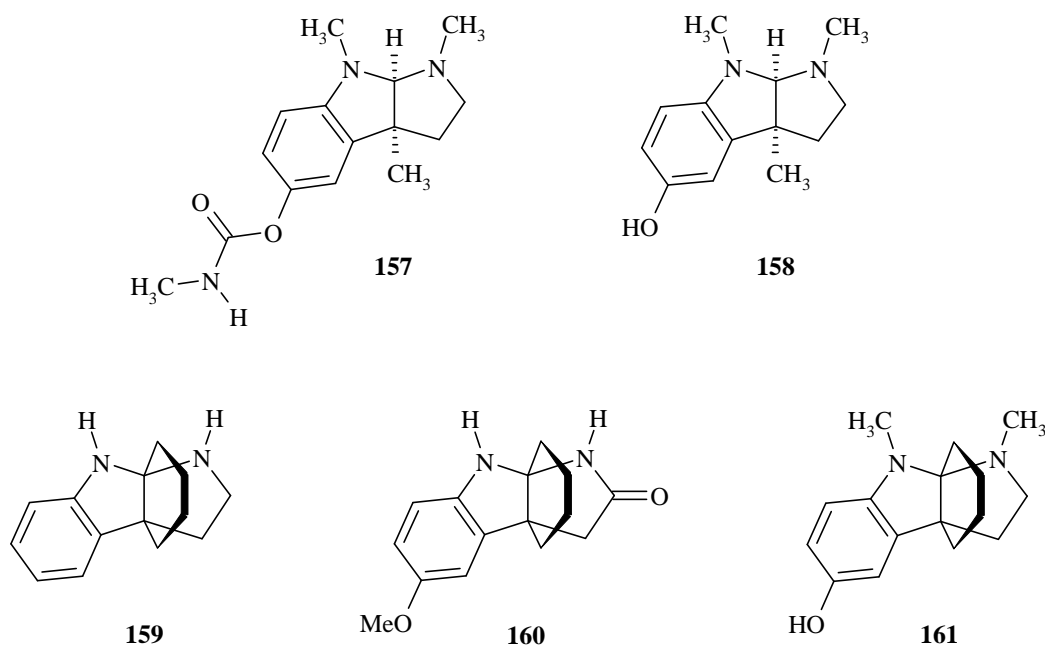
2.3.4 Reaktionen von semicyclischen 1,5-Diketonen mit verschiedenen Phenylhydrazinen

Das von uns dargestellte in der Literatur nicht bekannte α -Carbolin **151a** ist strukturverwandt mit verschiedenen bekannten Indol-Alkaloiden. Neben den über 2500 bekannten Isochinolin-Alkaloiden, der größten Gruppe stickstoffhaltiger Naturstoffe, sind auch über 1500 Indol-Alkaloide bekannt. Neben Indol (**152**) sind Carbazol (**153**), β -Carbolin (**154**), Indolo[2,3-*d*]azepin (**155**) sowie Pyrrolo[2,3-*b*]indol (**156**) bedeutende heterocyclische Grundskelette zur Einteilung der Alkaloide nach chemischen Kriterien. Sie werden als einer der wichtigsten strukturellen Bestandteile in Leitstrukturen bei der Entwicklung neuer pharmakologischer Wirkstoffe angesehen. Viele Indol-Alkaloide pflanzlicher Herkunft werden als Medikamente in der Human- und Tiermedizin angewendet. Einige sind hochwirksame Halluzinogene^[111].

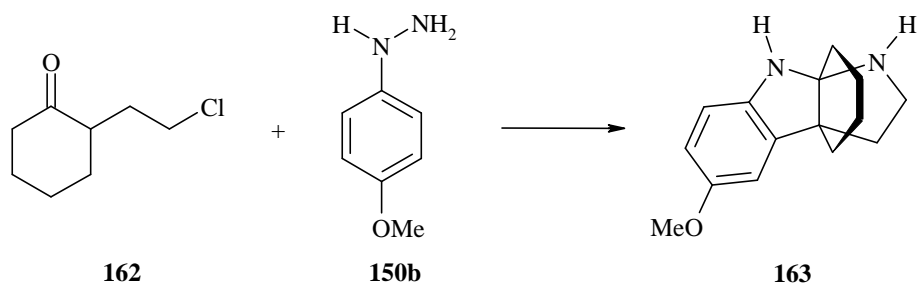


Häufig dienen Naturstoffe, die durch ihre besonderen physikalischen, chemischen oder pharmakologischen Eigenschaften für Wissenschaft und Gesellschaft wertvoll sind, als Vorbild zur Darstellung neuer Verbindungen mit veränderten oder neuen Eigenschaften. Die Synthese neuer Leitstrukturen stellt ein großes Potenzial an Entwicklungsmöglichkeiten für neue pharmazeutische Produkte dar.

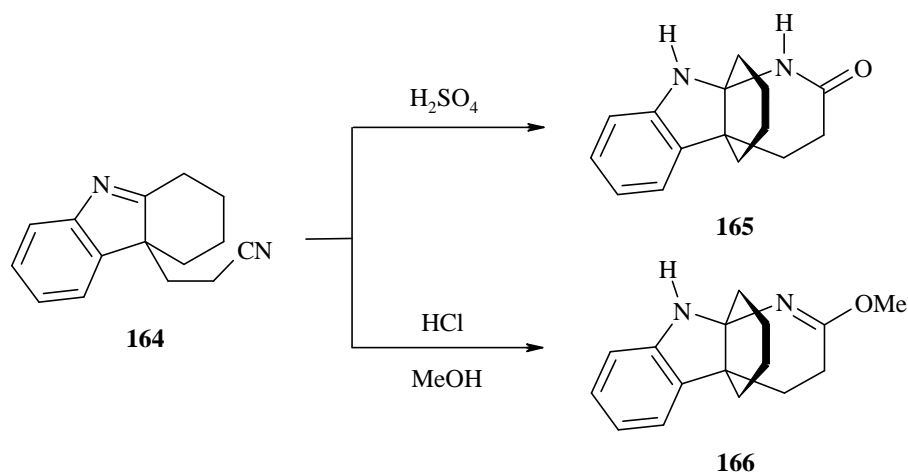
So zeigen zum Beispiel das Eserin (**157**) und Eserolin (**158**) sowie die Indole **160** und **161** als Derivate des Echibolins (**159**) opioide Aktivität auf *in vitro* Systeme^[112,113]. Die Darstellung weiterer strukturverwandter Verbindungen hat schon in der Vergangenheit zur Erweiterung des Wirkspektrums dieser Verbindungsklasse beigetragen und wird wahrscheinlich auch zukünftig einen Beitrag leisten können.



Dabei wurden oft Varianten der Indolsynthese nach Fischer angewandt. So konnten beispielsweise B. Robinson^[113] ausgehend von 2-(2-Chlorethyl)-cyclohexanon (**162**) durch Reaktion mit *p*-Methoxyphenylhydrazin (**150b**) das 6-Methoxyechibolin (**163**) darstellen. Die Autoren beschreiben die Bildung von **163** mit einem Mechanismus der weitgehend dem der *Fischer'schen Indol-Synthese* entspricht.



Auch A. Kost^[114] synthetisierte derartige tetracyclische Verbindungen, wie die Pyrido[2,3-*b*]indole **165** und **166** aus dem Indolnitril **164**; dessen Darstellung gelingt gleichfalls über die Indol-Synthese nach Fischer.

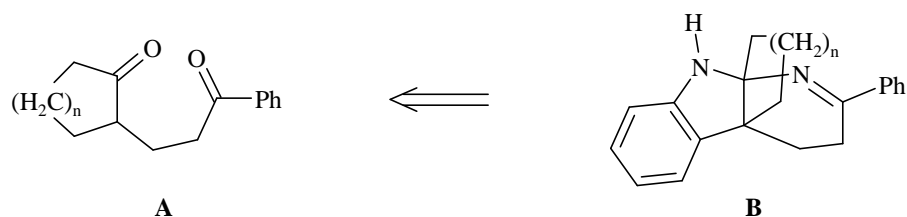


Eine Leitstruktur ist erst der Anfang auf dem Weg zum Arzneimittel. In einem meist langwierigen, iterativen Prozess müssen die Wirkstärke, Spezifität und Wirkdauer optimiert, die Nebenwirkungen und die Toxizität minimiert werden. Jede Änderung der chemischen Struktur einer Substanz ändert ihre 3D-Struktur, die physikalisch-chemischen Eigenschaften und das biologische Wirkspektrum. Der isostere Ersatz von Atomen oder Gruppen, die Einführung hydrophober Gruppen, die Veränderung von Ringgrößen, das Zerschneiden von Ringen bzw. die Einbindung flexibler Molekülteile in cyclische Strukturen und die Optimierung des Substitutionsmusters sind nur einige Möglichkeiten zur gezielten strukturellen Abwandlung einer Leitstruktur^[115].

Die strukturelle Verwandtschaft des von uns dargestellten 4a,9a-propano-verbrückten α -Carbolins **151a** zu den bekannten biologisch aktiven Indolverbindungen regte uns zu Syntheseversuchen weiterer α -Carboline mit veränderter Struktur an.

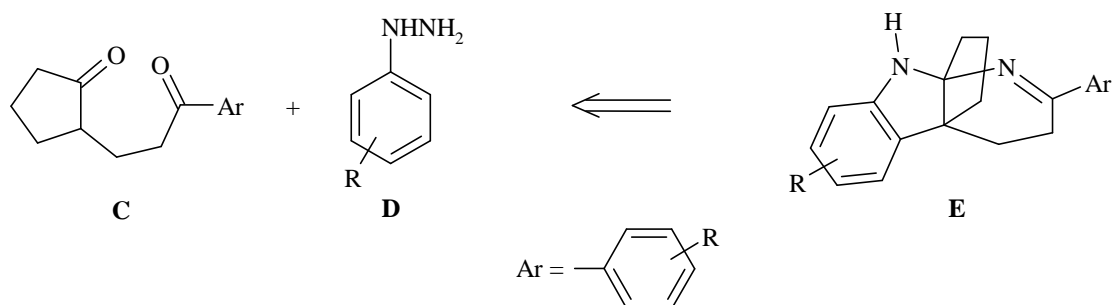
Dabei ergaben sich die folgenden Fragestellungen:

- 1.) Können durch die Verwendung von semicyclischen 1,5-Diketonen mit unterschiedlicher Ringgröße **A** α -Carboline mit verschieden großen Verbrückungen **B** synthetisiert werden?



Schema 38: Retrosynthese zu den verschieden verbrückten α -Carbolinen **B**.

- 2.) Können im Phenylring substituierte 1,5-Diketone **C** und verschieden substituierte Phenylhydrazine **D** zur Synthese der α -Carboline **E** eingesetzt werden?

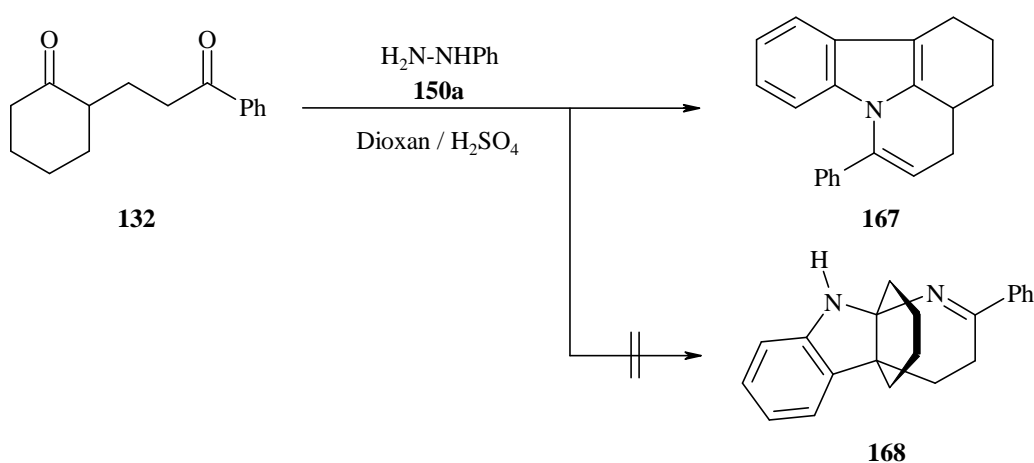


Schema 39: Retrosynthese zu den verschieden substituierten α -Carbolinen **E**.

- 3.) Ist es möglich, außer den α -Carbolinen **B** und **E**, noch weitere Reaktionsprodukte bei den Umsetzungen der semicyclischen 1,5-Diketone **A** und **C** mit den unterschiedlich substituierten Phenylhydrazinen **D** zu isolieren?

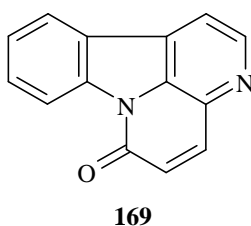
2.3.4.1 Reaktionen der 1,5-Diketone **132** und **133** mit Phenylhydrazin (**150a**)

- 55** Die Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenylpropyl)-cyclohexanon (**132**) mit Phenylhydrazin (**150a**) ergab ein komplexes Produktgemisch, aus dem durch Säulenchromatographie an Kieselgel das in der Literatur^[116] bekannte 6-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydro-1*H*-pyrido[3,2,1-*j,k*]carbazol (**167**) in 35 % Ausbeute isoliert werden konnte. Das erwartete 4a,9a-butano-verbrücktes α -Carbolin **168** wurde im komplexen Reaktionsgemisch nicht gefunden.



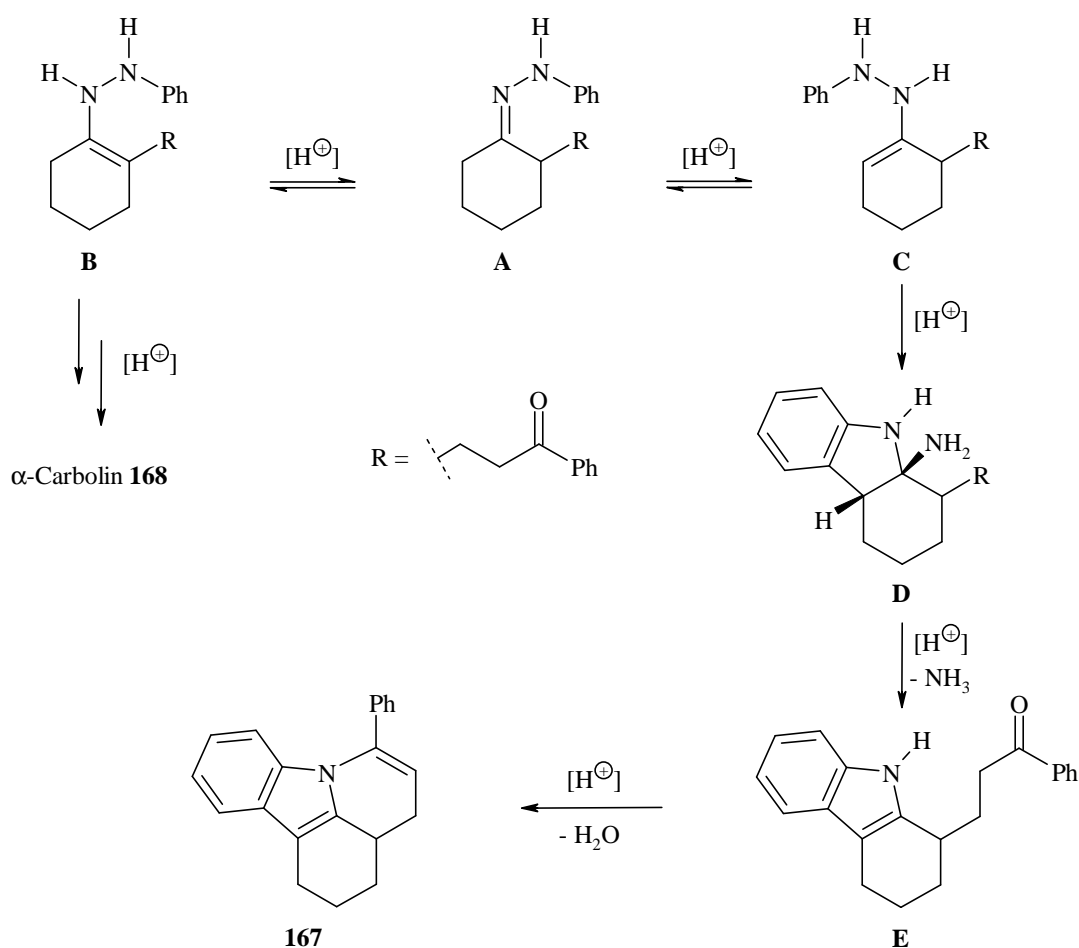
Auch T.V. Moskovkina und M.N. Tilichenko^[116] konnten bei ihren Untersuchungen der Fischer-Reaktion von semicyclischen 1,5-Diketonen unter den von ihnen gewählten Reaktionsbedingungen die Bildung von α -Carbolen nicht beobachten. Sie erhielten neben vielen Nebenprodukten unter anderem ebenfalls das Pyridocarbazol **167** in nur 16 % Ausbeute.

Das Pyridocarbazol **167** ist strukturverwandt zum Canthinon (**169**), welches als Leitstruktur struktureller Bestandteil einiger pharmakologischer Wirkstoffe ist^[111].



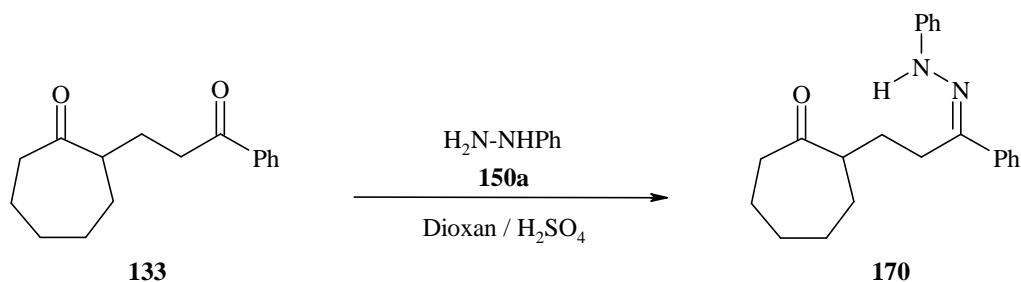
Die Bildung des Pyridocarbazols **167** wird in Schema 40 veranschaulicht. Die Reaktion des 1,5-Diketons **132** führt unter anderem zum Phenylhydrazon **A**, das im Gleichgewicht mit den zwei möglichen Enaminen **B** und **C** steht. Aus **B** könnte gemäß Schema 37 (s. S. 124) das α -Carbolin **168** entstehen.

Wenn die Reaktion über das Enamin **C** formuliert wird, gelangt man zum Aminoindol **D**, aus dem sich leicht Ammoniak zum Indol **E** abspaltet. Durch Kondensation der freien Ketogruppe in **E** mit der 2-Aminogruppe des Indolsystems **D** gelangt man zum Pyridocarbazol **167**.



Schema 40: Bildungsmechanismus des Pyridocarbazols **167**.

- 56** Die Umsetzung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (**133**) mit Phenylhydrazin (**150a**) unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie bei den Reaktionen mit den 1,5-Diketonen **130** und **132**, führte hier nur zum 3'-Phenylhydrazon **170**. Die in der Literatur nicht bekannte Verbindung wurde in einer Ausbeute von 11 % gewonnen. Weitere Produkte konnten auch hier nicht isoliert werden.



Die Struktur wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie, der IR- und NMR-Spektroskopie sowie einer Elementaranalyse gesichert. Die Zuordnung der NMR-Signale der Verbindung **31** wurde mit zweidimensionalen COSY- und NOESY-Experimenten getroffen.

Im allgemeinen sind cyclische Ketone auf Grund der Ringspannung reaktiver gegenüber Nucleophilen als acyclische Ketone. Ausgehend vom Dreiring nimmt die Ringspannung bei größer werdenden Ringen ab. Dadurch nimmt auch die Reaktivität der Ketogruppe gegenüber einem nucleophilen Angriff ab. Somit können Reaktionen an einer konkurrierenden Ketogruppe, zum Beispiel eine Benzoylgruppe, wahrscheinlicher werden.

Dies steht im Einklang mit den von uns beschriebenen Ergebnissen der Versuchsreihe der semicyclischen 1,5-Diketone **130**, **132** und **133**.

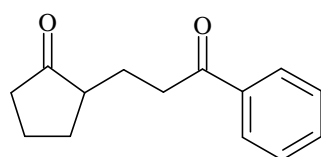
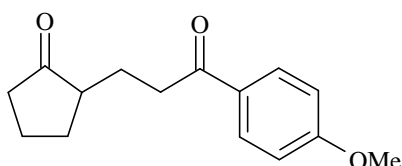
2.3.4.2 Reaktionen der 1,5-Diketone **130** und **131** mit den Phenylhydrazinen **150**

Die wichtigsten Schritte bei der Optimierung einer Leitstruktur sind die gezielte Änderung der Gestalt und Form, d. h. der dreidimensionalen Struktur und der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Dies kann beispielsweise die Änderung der Lipophilie und der elektronischen Eigenschaften durch Einführung oder Entfernung hydrophober bzw. hydrophiler Gruppen oder durch Variation der Substituenten eines aromatischen oder heterocyclischen Ringes sein. Die strukturellen Variationen beeinflussen die Bindungseigenschaften mit Enzym- oder Rezeptor-Liganden und somit das Wirkspektrum und die Selektivität einer Verbindung^[115].

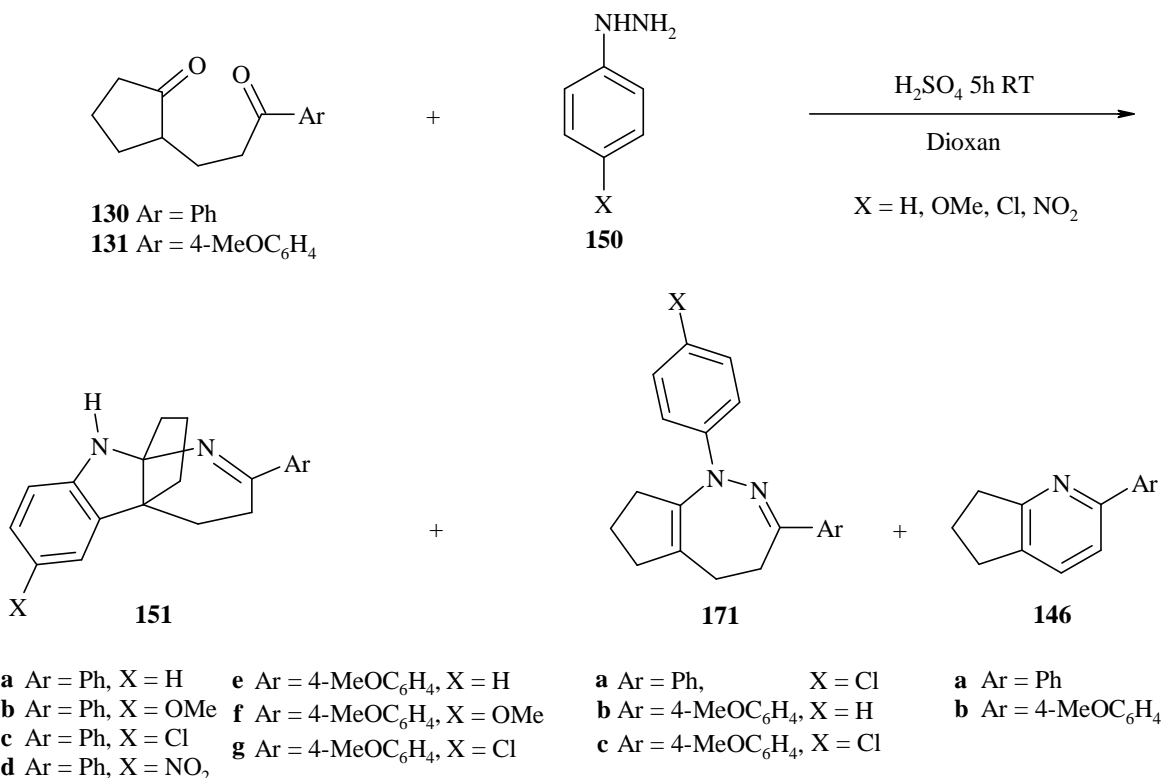
Um den bekannten biologisch aktiven Verbindungen Eserolin (**158**) bzw. dem Echibolinderivat **160** strukturell noch näher zu kommen, wurde versucht einen Sauerstoffsubstituenten in *para*-Position zum Indolstickstoff einzuführen. Wir entschieden uns für eine Methoxygruppe, da diese erstens in biologisch aktiven Verbindungen häufig vorkommt, und zweitens im Vergleich mit einer Hydroxygruppe als Sauerstoffsubstituent den polaren Charakter einer Verbindung nicht drastisch verändert.

Darüber hinaus sollen auch Halogen und Nitrogruppen im Indolring eingeführt werden. Bei Nitrogruppen besteht die zusätzliche Möglichkeit, sie zur Aminogruppe zu reduzieren, um das synthetische Potenzial der Verbindung zu erweitern. Die Einführung dieser Gruppen sollte durch die Verwendung substituierter Phenylhydrazine gelingen. Dabei wurden neben Phenylhydrazin (**150a**), *p*-Methoxy- (**150b**), *p*-Chlor- (**150c**) und *p*-Nitrophenylhydrazin (**150d**) auch 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**150e**) eingesetzt.

Um das Variationsspektrum der Synthese noch weiter zu vergrößern, wurde zusätzlich zum 1,5-Diketon **130** das im Phenylring methoxysubstituierte 1,5-Diketon **131** verwendet.

**130****131**

- 54** Die Umsetzungen der 1,5-Diketone **130** und **131** mit den Phenylhydrazinen **150** in Dioxan und Schwefelsäure bei Raumtemperatur lieferten jeweils komplexe Gemische von Produkten, welche durch Säulenchromatographie mit Cyclohexan/Essigester-Gemischen an neutralem Aluminiumoxid aufgetrennt wurden.



Dabei konnten insgesamt zehn weitere in der Literatur nicht bekannte Verbindungen isoliert werden. Neben dem schon beschriebenen α -Carbolin **151a** wurden noch weitere sechs neue α -Carboline **151b-g** dargestellt.

Entgegen den Erwartungen konnten erstmals Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** isoliert werden, die in 1-Position phenylsubstituiert sind.

Zusätzlich wurden zwei [1]Pyridine **146** erhalten von denen nur das 2-Phenyl-[1]pyridin **146a** vorher literaturbekannt war.

Die Ausbeuten und physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindungen werden im Folgenden an Hand von Tabellen beschrieben.

1,5-Diketon	Phenylhydrazin		Ausbeute [%] / Nr.						
			α -Carbolin		1,2-Diazepin		[1]Pyrindin		1,5-Diketon zurück
130 Ar = Ph	150a	X = H	28	151a	--		--		--
	150b	X = OMe	13	151b	--		--		--
	150c	X = Cl	22	151c	7	171a	--		18
	150d	X = NO ₂	16	151d	--		30	146a	--
131 Ar = 4-MeOC ₆ H ₄	150a	X = H	35	151e	4	171b	--		13
	150b	X = OMe	21	151f	--		--		15
	150c	X = Cl	25	151g	5	171c	--		--
	150d	X = NO ₂	--		--		31	146b	18

Tab. 29: Ausbeuten der Reaktionsprodukte **146**, **151** und **171**.

Alle Verbindungen wurden mit Hilfe der Massenspektrometrie, der Infrarot- und NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalysen vollständig charakterisiert.

Außer den eindimensionalen 500-MHz-¹H- und 125-MHz-¹³C-NMR-Spektren wurden zur Signalzuordnung zweidimensionale COSY- und NOESY-Experimente durchgeführt.

2.3.4.2.1 Die Cyclopenta[c]1,2-diazepine **171**

Chem. Versch. (δ), Mult., Int., Koppl.konst. (J)			Zuordnung	
171a	171b	171c		
7.80, m _c , 2H 7.37, m _c , 3H	7.79, m _c , 2H 6.89, m _c , 2H	7.77, m _c , 2H 6.89, m _c , 2H	<i>ortho</i> <i>meta, para</i>	aromatische Protonen des 3-Phenylrings
7.30, m _c , 2H 7.23, m _c , 2H	7.37, m _c , 2H 7.26, m _c , 2H 6.98, m _c , 1H	7.28, m _c , 2H 7.21, m _c , 2H	<i>ortho</i> <i>meta</i> <i>para</i>	aromatische Protonen des 1-Phenylrings
--	3.82, s, 3H	3.82, s, 3H	MeO	Methylprotonen
3.11, dd, 2H ³ J = 6.1 Hz ³ J = 5.9 Hz	3.11, dd, 2H ³ J = 6.5 Hz ³ J = 5.5 Hz	3.11, dd, 2H ³ J = 6.2 Hz ³ J = 5.9 Hz	H-4	Methylenprotonen
2.47, m _c , 2H	2.47, m _c , 2H	2.45, m _c , 2H	H-5	
2.29, m _c , 2H	2.29, m _c , 2H	2.28, m _c , 2H	H-6	
1.71, m _c , 2H	1.71, m _c , 2H	1.71, m _c , 2H	H-7	
2.34, m _c , 2H	2.36, m _c , 2H	2.35, m _c , 2H	H-8	

Tab. 30: Daten aus den 500-MHz-¹H-NMR-Spektren der Cyclopenta[c]1,2-diazepine **171** in CDCl₃.

Im Bereich der aliphatischen Protonen in den ^1H -NMR-Spektren der Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** sind die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen identisch. Lediglich der Bereich der aromatischen Protonen unterscheidet sich geringfügig.

Besonders hilfreich für die Zuordnung der Resonanzsignale erwiesen sich die aus NOESY-Experimenten gewonnenen zweidimensionalen Spektren der drei Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171**.

Die NOESY-Spektren zeigen die räumliche Nähe der *ortho*-Protonen des 3-Phenylrings bei $\delta = 7.77$ - 7.80 zur Methylengruppe C-4 bei $\delta = 3.11$ einerseits, sowie die Nachbarschaft der *ortho*-Protonen des 1-Phenylrings bei $\delta = 7.28$ - 7.37 zur Methylengruppe C-8 bei $\delta = 2.34$ - 2.36 andererseits (Abb. 21).

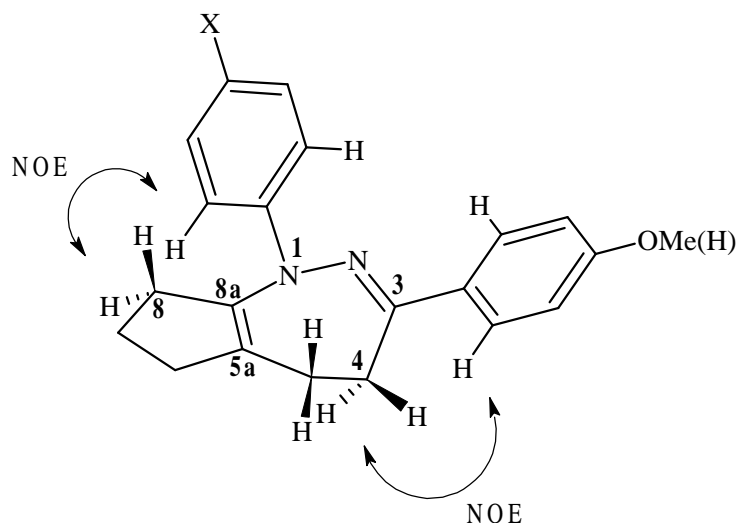


Abb. 21: NOE-Effekte der Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171**.

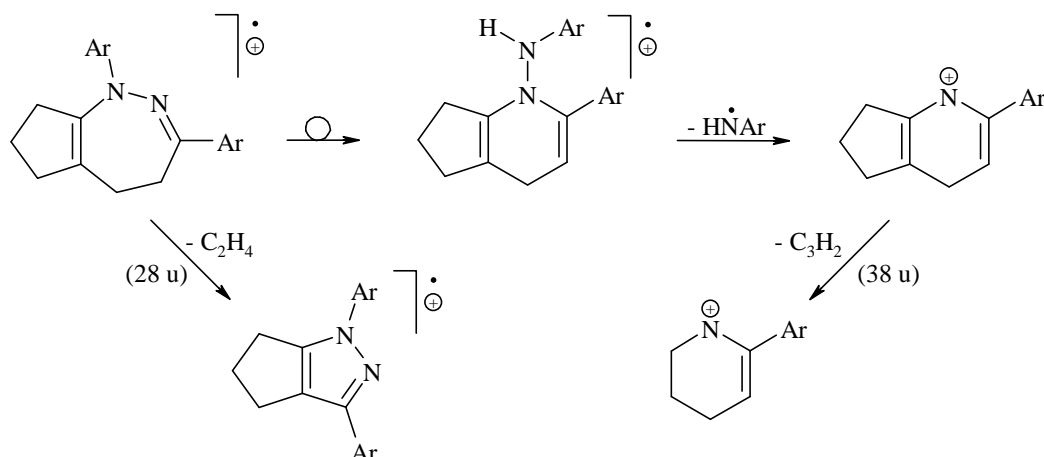
In den ^{13}C -NMR-Spektren ist jeweils nur ein Kohlenstoffatom einer C=N-Doppelbindung bei $\delta = 161.03$ - 161.86 sichtbar. Ebenso ist das Fehlen einer Methingruppe auffällig. Dafür sind bei $\delta = 138.52$ - 139.01 und $\delta = 120.23$ - 121.42 die Resonanzsignale von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen der C=C-Doppelbindung (C-8a/C-5a) sichtbar.

<i>Chem. Versch. (δ)</i>			<i>Zuordnung</i>	
171a	171b	171c		
161.35	161.03	161.86	C-3	quartäres Kohlenstoffatom der C=N-Doppelbindung
146.91 127.18	148.43	146.99 126.83	C-N C-Cl	quartäre Kohlenstoffatome des 1-Phenylrings
122.21 128.24	121.07 128.22 122.08	121.83 128.25	<i>ortho</i> <i>meta</i> <i>para</i>	tertiäre Kohlenstoffatome des 1-Phenylrings
137.57	160.61 130.17	160.86 130.02	C-O C-C	quartäre Kohlenstoffatome des 3-Phenylrings
126.13 128.34 129.23	127.62 113.80	127.74 113.83	<i>ortho</i> <i>meta</i> <i>para</i>	tertiäre Kohlenstoffatome des 1-Phenylrings
138.52 121.32	139.01 120.23	138.68 121.42	C-8a C-5a	quartäre Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung
27.93 26.99 36.13 20.15 34.90	27.76 27.17 36.15 20.18 34.90	27.73 27.06 36.07 20.23 34.72	C-4 C-5 C-6 C-7 C-8	Methylenkohlenstoffatome

Tab. 31: Daten aus den 125-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren der Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** in CDCl_3 .

In den EI-Massenspektren der Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** tritt der jeweilige Molpeak auf, der gleichzeitig auch den Basispeak darstellt. Für 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin (**171b**) liegt dieser bei $m/z = 318$.

Bei den mit Chlor substituierten Verbindungen 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin (**171a**) $m/z = 324/322$ und 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin (**171c**) $m/z = 354/352$ entsprechen die beiden Molpeaks dem natürlichen Isomerenverhältnis von Chlor. Die in allen Spektren vorkommenden typischen Fragmentierungen sind im Schema 41 zusammengefasst.



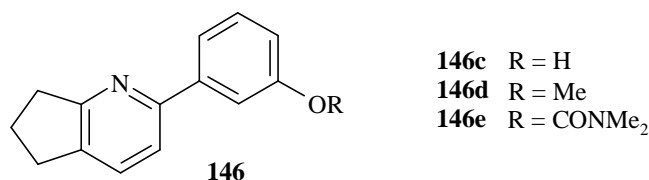
Schema 41: Charakteristisches Fragmentierungsmuster der Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171**.

Die von uns erstmals dargestellten Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** sind die in der Literatur bisher einzigen vollständig charakterisierten Vertreter dieser Verbindungsklasse. Wie in der Einleitung schon erwähnt, ist die Existenz der von F. Lions^[101] und A. Sammour^[102] beschriebenen Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **123** und **124** stark zu bezweifeln, was unabhängig davon durch R.I. Fryer^[103] bestätigt wird.

2.3.4.2.2 Das 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5*H*-[1]pyrindin (**146b**)

Die IR- und NMR-Daten des in der Literatur nicht bekannten 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5*H*-[1]pyrindins (**146b**) sind den IR- und NMR-Daten des [1]Pyrindins **146a** sehr ähnlich. Die Elementaranalyse von **146b** bestätigt die von uns ermittelte Summenformel C₁₅H₁₅NO.

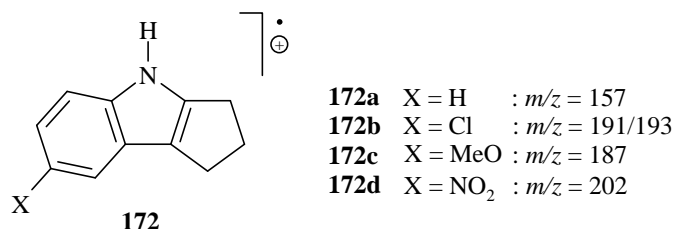
Als bicyclische Azaverbindungen stehen [1]Pyrindine in neuerster Zeit immer wieder im Mittelpunkt von pharmakologischen Tests. A. Borioni^[117] beschreibt die Synthese der 2-substituierten [1]Pyrindine **146c-e** und deren Potenzial als Inhibitor der Acetylcholinesterase an *in vitro* Systemen.



Demnach könnte auch das von uns dargestellte [1]Pyrindin **146b** biologische Aktivität zeigen, dessen pharmakologisches Potenzial vielleicht von Interesse wäre.

2.3.4.2.3 Die α -Carboline **151**

Die EI-Massenspektren von **151b-g** zeigen alle den jeweiligen Molpeak als Basispeak. Fragmentationen, die ein Chloratom enthalten, zeigen das typische Doppelsignal im Verhältnis der natürlichen Isotopenverteilung von Chlor. Alle Massenspektren lassen zwei typische Hauptfragmentierungen erkennen. Ausgehend vom jeweiligen Molpeak wird ein Ethylenmolekül (28 u) bzw. ein Propinmolekül (42 u) abgespalten. Allen Spektren gemeinsam ist auch ein intensives Signal, welches dem jeweils unterschiedlich substituierten Indolfragmention **172** zugeordnet werden kann.



Die Fragmentierungsmuster der α -Carboline **151b-g** entsprechen weitestgehend dem am Beispiel des 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151a**) gezeigten Massenerfall im Schema 36 (s. S. 123).

Die Summenformeln konnten jeweils durch eine Elementaranalyse abgesichert werden.

Die erhaltenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **151b-g** in CDCl_3 sind ähnlich zu denen des α -Carbolins **151a**. Die einzelnen Zuordnungen wurden am Beispiel des α -Carbolins **151a** ab Seite 120 ausführlich diskutiert.

In den ^1H -NMR-Spektren ist das Resonanzsignal der NH-Gruppe bei $\delta = 4.05\text{--}5.68$ und das der Methoxygruppe, wenn vorhanden, bei $\delta = 3.73\text{--}3.79$ zu sehen. Allen Spektren gemeinsam ist nicht nur die Aufspaltung der diastereotopen Methylenprotonen H-10 mit einer durchschnittlichen Verschiebungsdifferenz von $\Delta\delta = 0.65$ ppm, sondern genauso die Aufspaltungsmuster der restlichen Methylengruppen.

Zusätzlich sind in den Spektren von **151e-g** die typischen Aufspaltungsmuster höherer Ordnung ($\delta = 7.72$ und $\delta = 6.86$) für einen *para*-substituierten Aromaten sichtbar. Die Verbindungen **151b-d,f,g** zeigen die charakteristischen Signalmuster eines in 5-Stellung substituierten Indols mit Kopplungskonstanten von $^3J = 8.2\text{--}8.7$ Hz und $^4J = 2.1\text{--}2.6$ Hz.

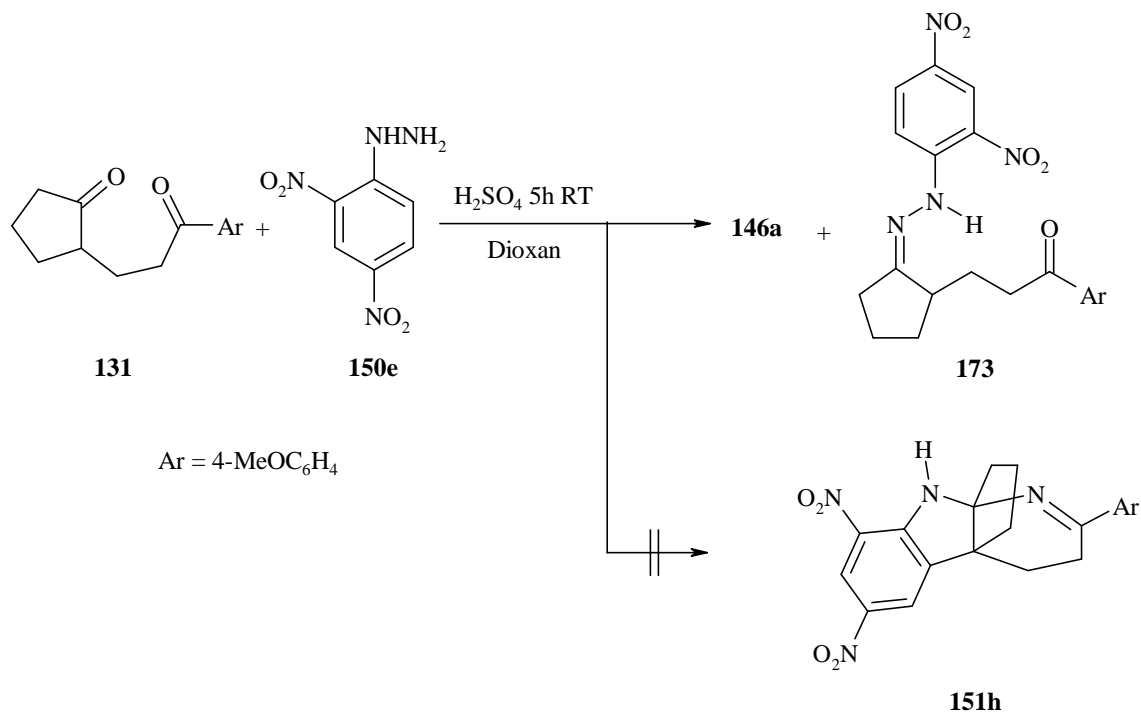
Es bleibt weiterhin herauszuheben, dass in den jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektren von **151b-g** das Aminalkohlenstoffatom C-9a im Bereich von $\delta = 90.95\text{--}91.90$ und das zweite quartäre sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom C-4a im Bereich von $\delta = 49.45\text{--}50.17$ zu beobachten ist.

2.3.4.2.4 Reaktion des 1,5-Diketons **131** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**150e**)

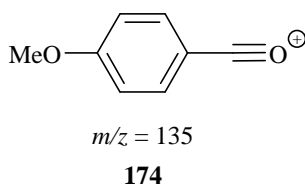
- 57** Neben den Reaktionen der 1,5-Diketone **130** und **131** mit einfachsubstituierten Hydrazinen untersuchten wir an einem Beispiel die Reaktion mit einem zweifachsubstituierten Phenylhydrazin. Die Umsetzung des 1,5-Diketons **131** mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**150e**) unter den schon geschilderten Bedingungen führte neben 25 % [1]Pyrindin **146b** und 15 % zurückgewonnenes Edukt **131** zu einer neuen Verbindung, die als gelb-orange Kristalle vorliegt und bei 140°C schmilzt.

Nach eingehenden MS-, IR- und NMR-Untersuchungen sowie einer Elementaranalyse konnten wir die Struktur aufklären.

Entgegen den Erwartungen handelt es sich nicht um das α -Carbolin **151h** sondern um 3-[2-(2,4-Diphenyl-hydrazono)cyclopentyl]-1-(4-methoxyphenyl)-pronan-1-on (**173**). Wir erhielten diese Verbindung in 24 % Ausbeute.



Im EI-Massenspektrum sieht man den Molpeak bei $m/z = 426$. Das Basisignal ist bei $m/z = 135$ zu beobachten, und wird dem Fragmention **174** zugeordnet.



Das Analysenergebnis stimmt mit der Zusammensetzung C₂₁H₂₂N₄O₆ von **173** überein.

Eine definitive Aussage, welche der beiden Carbonylgruppen im 1,5-Diketon **131** mit dem Phenylhydrazin **150e** reagiert hat, konnte besonders eindeutig durch die NMR-Spektroskopie getroffen werden. Neben 500-MHz-¹H- und 125-MHz-¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ wurden auch zweidimensionale Korrelationsspektren aufgenommen. Für die Signalzuordnung waren insbesondere das NOESY- und das (H,C)-COSY/LR-Experiment die entscheidende Hilfe.

Im (H,C)-COSY/LR-Spektrum ist die $^3J(\text{C,H})$ -Kopplung der *ortho*-Protonen des 4-Methoxyphenylrings bei $\delta = 7.94$ mit dem Kohlenstoffatom der CO-Gruppe bei $\delta = 198.24$ deutlich sichtbar. Außerdem korrelieren die Methylenprotonen und das Methinproton des Cyclopentylrings mit dem Kohlenstoffatom der C=N-Doppelbindung bei $\delta = 169.43$.

Dazu zeigt das NOESY-Spektrum nicht nur die Nachbarschaft der *ortho*-Protonen des 4-Methoxyphenylrings bei $\delta = 7.94$ mit den Methylenprotonen H-2 bei $\delta = 3.13$, sondern auch die Nähe des NH-Protons bei $\delta = 10.74$ mit den Methylenprotonen H-3' des Cyclopentylrings bei $\delta = 2.56$ und $\delta = 2.45$.

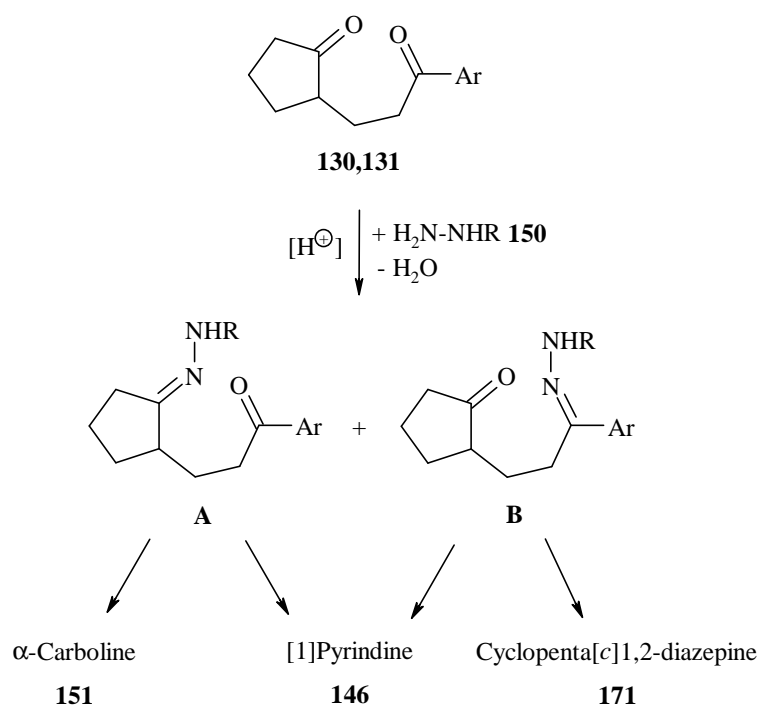
Für eine Reaktion des Hydrazons **173** zum α -Carbolin **151h** nach Schema 37 (s. S. 124) ist unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen der 2,4-Dinitrophenylring in **173** vermutlich zu elektronenarm. Die Reaktion bleibt somit auf der Stufe des Hydrazons **173** stehen. Der konkurrierende Reaktionsweg zum [1]Pyridin ist bevorzugt.

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Umsetzungen der 1,5-Diketone **130** und **131** mit den Phenylhydrazinen **150** zusammenfassend dargestellt und mit Hilfe eines allgemeinen Reaktionsmechanismus diskutiert. Dabei wird insbesondere versucht die Bildung der unterschiedlichen Produkte zu erklären.

2.3.4.3 Reaktionsmechanismus der Umsetzungen der 1,5-Diketone **130** und **131** mit den substituierten Hydrazinen **150**

Die Bildung der einzelnen Reaktionsprodukte der Umsetzungen der 1,5-Diketone **130** und **131** mit den substituierten Phenylhydrazinen **150** lässt sich mit dem folgenden allgemeinen Mechanismus erläutern (Schema 42-45).

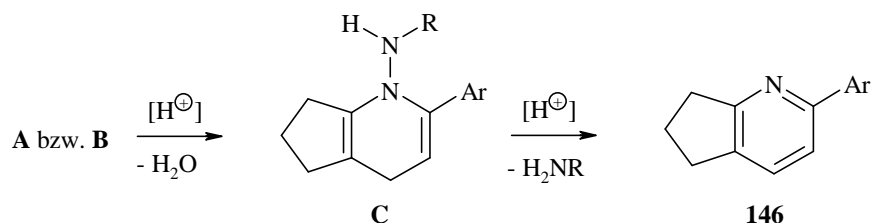
Im ersten Reaktionsschritt tritt eine Kondensation einer der beiden Ketogruppen in **130** bzw. **131** mit der NH_2 -Gruppe der Hydrazine **150** ein. Es kommt zur Bildung der beiden Hydrazone **A** und **B**.



Schema 42: Bildungswege der Produkte **146**, **151** und **171**.

Ausgehend von **A** bzw. **B** sind verschiedene weitere Reaktionswege möglich. Aus diesem Grund entstehen bei den Umsetzungen komplexe Produktgemische, aus denen nicht alle möglichen Produkte isoliert werden konnten. Es fiel aber dennoch auf, dass bei Verwendung ähnlicher Edukte auch nur bestimmte Produkte zu isolieren waren.

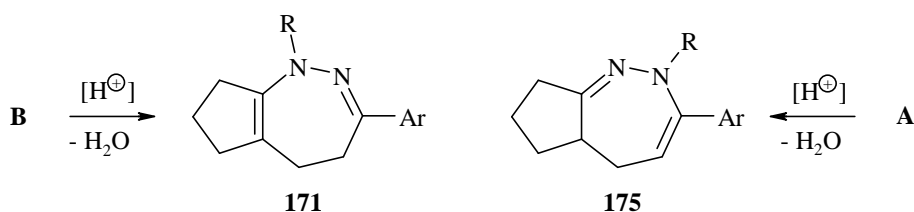
Durch intramolekularen Angriff des Iminstickstoffatoms an der zweiten freien Ketogruppe kann aus **A** und **B** gleichermaßen ein Dihydropyridin **C** entstehen. Durch nachfolgende Abspaltung einesamins kann dann ein [1]Pyridin **146** gebildet werden.



Schema 43: Bildung der [1]Pyridine **146** aus den Phenylhydrazonen **A** und **B**.

Dies geschieht dann bevorzugt, wenn das abgespaltene Amin eine gute Austrittstendenz hat. Das ist der Fall bei kleiner Austrittsgruppe, wie zum Beispiel Methylamin oder Wasser (s. Schema 34, S. 118). Auch aus den Nitrophenylhydrazonen der 1,5-Diketone **130** und **131** werden bevorzugt die [1]Pyridine **146** gebildet. Das wasserstofftragende Stickstoffatom ist aufgrund des starken Elektronenzuges der Nitrogruppe(n) für einen nucleophilen Angriff an die zweite Ketogruppe in den Hydrazonen **A** und **B** zu wenig nucleophil. Außerdem ist durch den starken Elektronenzug die Austrittstendenz als Nitroanilin aus einem Dihydropyridin **C** gesteigert.

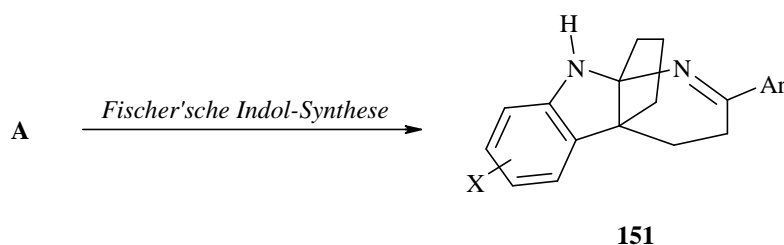
Aus dem Hydraxon **B** bilden sich die Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** durch Kondensation der wasserstofftragenden Aminogruppe mit der zweiten Ketogruppe. Dabei entsteht eine vierfach substituierte Doppelbindung, über die beide Ringe miteinander verknüpft sind.



Schema 44: Bildung der Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** bzw. **175**.

Aus dem Hydrazon **A** könnten sich ebenfalls Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **175** bilden. Vermutlich ist aber aus energetischen Gründen dieser Weg weniger bevorzugt. Es konnten lediglich die 1-Aryl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** aber in keinem Fall 2-substituierte Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **175** isoliert werden.

Aus der Vorstufe **A** werden die α -Carboline **151** gebildet, wenn der Rest R ein substituierter oder unsubstituierter Phenylring ist. Nur dann kann ein Mechanismus gemäß der *Fischer'schen Indol-Synthese* ablaufen, wie im Schema 37 auf Seite 124 beschrieben.



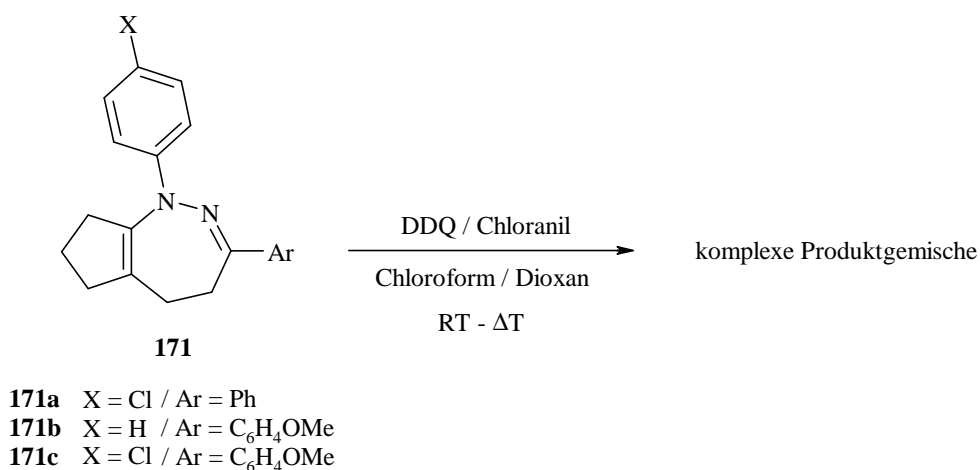
Schema 45: Bildung der α -Carboline **151** aus den Phenylhydrazonen **A**.

Es bleibt weiterhin festzuhalten, dass die Ausbeute an den α -Carbolinen **151** mit 13-35 % weitgehend unabhängig von der Art der verwendeten Substituenten am Phenylhydrazin ist. Lediglich bei den nitrosubstituierten Phenylhydrazinen **150d,e** wird unter den von uns verwendeten Reaktionsbedingungen keine Bildung eines α -Carbolins beobachtet oder es entsteht nur als Nebenprodukt.

Der erfolgreichen Synthese der 1-Aryl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** schlossen sich Versuche zur deren Dehydrierung mit Chloranil (**57**) und DDQ (**58**) an.

2.3.5 Versuche zur oxidativen Dehydrierung der 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-cyclopenta[c]1,2-diazepine **171**

Durch oxidative Dehydrierung mit Chloranil (**57**) bzw. DDQ (**58**) versuchten wir mehrere oder zumindest eine weitere Doppelbindung in das Ringsystem der 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-cyclopenta[c]1,2-diazepine **171** einzuführen. Dazu vereinigten wir die Edukte **171** mit 1-2 Äquivalenten Chloranil (**57**) oder DDQ (**58**) in Chlorform oder Dioxan und rührten mehrere Stunden bei Raumtemperatur. Der Verlauf der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Trat bei Raumtemperatur keine Reaktion ein, wurde zum Sieden erhitzt. In allen Fällen reagierten die Cyclopenta[c]1,2-diazepine **171** vollständig ab. Doch konnten aus den komplexen Reaktionsgemischen keine charakterisierbaren Verbindungen isoliert werden.



Auf Grund dieser Ergebnisse und der aufwändigen Synthese der Cyclopenta[c]1,2-diazepine **171** bei geringer Ausbeute wurden auf weitere Reaktionen mit diesen 4,5-Diazaazulenvorstufen verzichtet.

3 Zusammenfassung

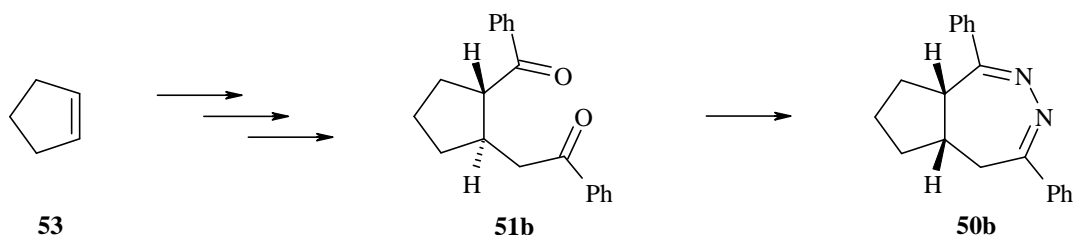
In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese von partiell gesättigten Cyclopenta[*c*]1,2-diazepinen und Cyclopenta[*d*]1,2-diazepinen und deren Reaktionen sowie über die Darstellung von tetracyclischen α -Carbolinen berichtet.

Ziel war es, Ringsysteme des Typs Cyclopenta[*c*]1,2-diazepin - 4,5-Diazaazulen - und Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin - 5,6-Diazaazulen - mit geeigneten Synthesemethoden aufzubauen. Dafür sollten zwei unterschiedliche Syntheseprinzipien zum Einsatz kommen:

- a) Aufbau partiell gesättigter Cyclopenta-1,2-diazepine mit anschließender Dehydrierung zum vollständig ungesättigten Bicyclus.
- b) Direkte Synthese des vollständig ungesättigten Heterocyclus durch Cycloaddition.

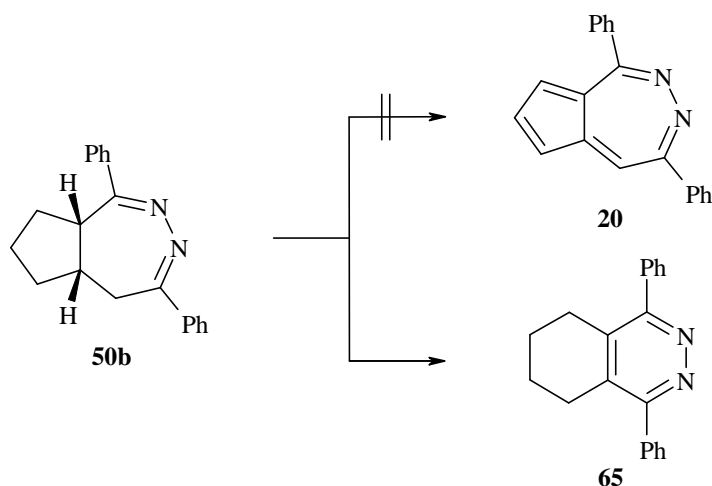
3.1 Synthese partiell gesättigter Cyclopenta[*d*]1,2-diazepine

Für die Darstellung eines partiell gesättigten Cyclopenta[*d*]1,2-diazepins wurde zunächst in einer dreistufigen Synthese *trans*-2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (**51b**), ausgehend von Cyclopenten (**53**), dargestellt. Die Gesamtausbeute dieser neuen Synthesesequenz betrug 37 % und ist damit höher, als die in der Literatur bisher beschriebene Herstellungsmethode von **51b**. Die Umsetzung des 1,5-Diketons **51b** mit Hydrazin führte in 76 % Ausbeute zum *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50b**).



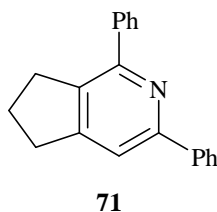
Der synthetische Zugang des bislang in der Literatur nicht bekannten Cyclopenta[*d*]1,2-diazepins **50b** ist mit dieser vierstufigen Herstellungsmethode problemlos möglich.

Um zum vollständig ungesättigten Bicyclus, dem 1,4-Diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**20**) zu gelangen, wurden Umsetzungen mit dem Dehydrierungsreagenz DDQ durchgeführt. Dabei sollten in einem Schritt oder nacheinander drei Doppelbindungen in das Cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **50b** eingeführt werden. Entgegen unserer Erwartungen wurden dabei weder das 5,6-Diazaazulen **20** noch Dihydro- bzw. Tetrahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepine isoliert, sondern das in der Literatur bekannte 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-phthalazin (**65**).

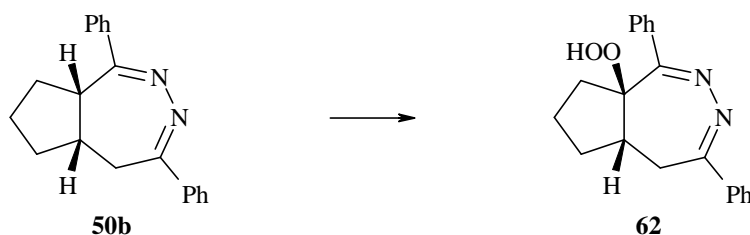


Auch die Reaktionen von **50b** mit Bromierungsreagenzien, wie NBS oder Brom, führten ausschließlich zum Phthalazin **65** in bis zu 72 % Ausbeute. Diese Versuchsergebnisse können mit Hilfe eines in der Arbeit dargestellten Mechanismus plausibel erklärt werden.

Das Erhitzen von **50b** mit Palladium/Aktivkohle im Vakuum führte unter Ringkontraktion zum in der Literatur nicht bekannten 6,7-Dihydro-1,3-diphenyl-5*H*-[2]pyrindin (**71**) in 35 %.

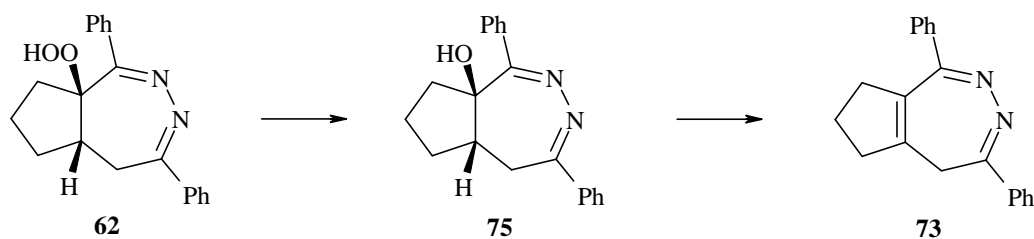


Eine anschließende Umsetzung von **50b** mit dem milderen Dehydrierungsreagenz Chloranil lieferte überraschenderweise das 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (**62**), von dem zur eindeutigen Struktursicherung eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde. Die Ausbeuten an **62** konnten durch Variation der Reaktionsbedingungen auf 96 % gesteigert werden. Dabei wurde festgestellt, dass Chloranil die Oxidation von **50b** durch Luftsauerstoff zum Hydroperoxid katalysiert.



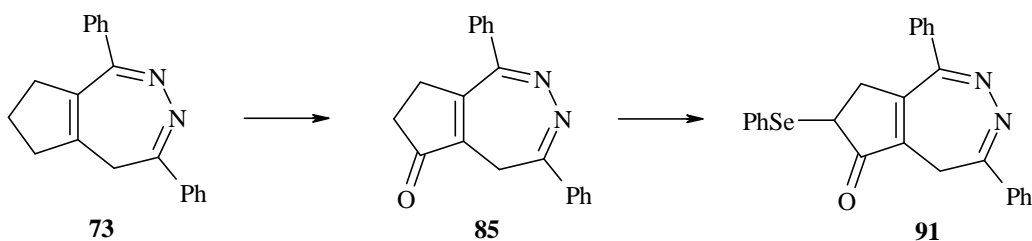
Das in Lösung vorliegende Konformerengemisch von **62** wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Zusammen mit der Röntgenstrukturanalyse von **62** ermöglicht dies auch eine Diskussion über die stereochemische Verknüpfung der beiden Ringe im Hexahydro-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin **50b**.

Die rationelle Herstellung von **62** eröffnete einen neuen Syntheseweg zur Einführung einer Doppelbindung in **50b**. Durch die Reduktion des Hydroperoxids **62** zum Alkohol und nachfolgender *syn*-Eliminierung von Wasser unter Tschugaeff Bedingungen wurde das 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**73**) synthetisiert.

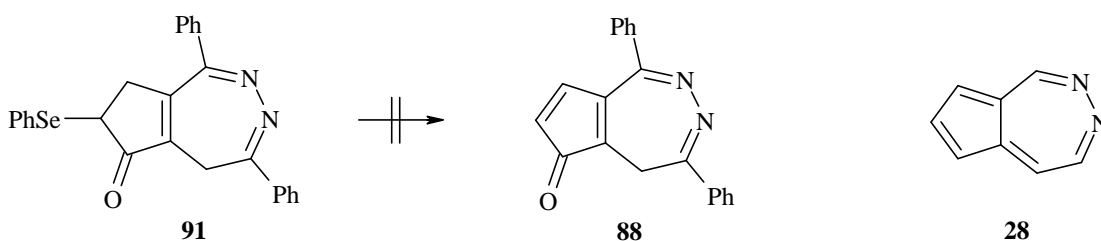


Der Darstellung von **73** schlossen sich weitere Dehydrierungsversuche an. Dabei kam neben den schon verwendeten *p*-Benzochinonen Chloranil und DDQ auch Trityliumtetrafluoroborat zum Einsatz.

Während sich mit DDQ und Trityliumtetrafluoroborat nur komplexe Produktgemische bildeten, konnte mit Chloranil ein Oxidationsprodukt erhalten werden. Eine erneute Funktionalisierung des entstandenen 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-ons (**85**) gelang mit der Einführung einer Phenylselenenyl-Gruppe in α -Position zur Ketofunktion in **91**.

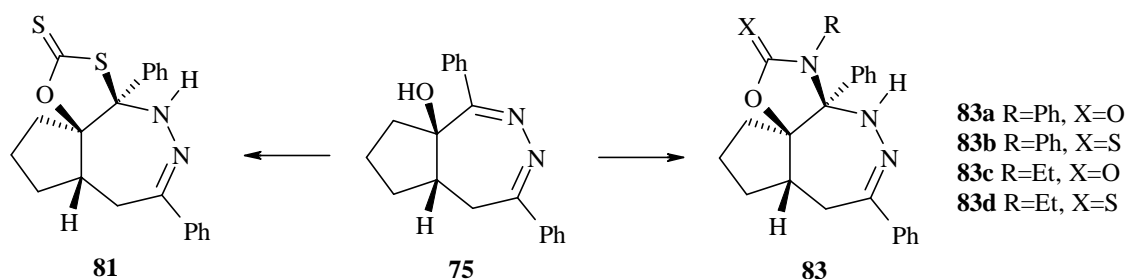


Die erwartete Bildung des 5,6-Diazaazulens-1(8*H*)-ons **88** nach der oxidativen Abspaltung der Selenenylgruppe in **91** konnte allerdings nicht beobachtet werden. Ebenso führten weitere Versuche zur Funktionalisierung von **85** nicht zur angestrebten Herstellung eines Derivates des 5,6-Diazaazulens (**28**).



3.2 Synthese tricyclischer Cyclopenta[*d*]1,2-diazepine

Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Synthese des Tetrahydrocyclopenta[*d*]1,2-diazepins **73** aus dem Alkohol **75** wurde in 66 % Ausbeute der in der Literatur unbekannte Tricyclus **81** gebildet. Dies regte uns zur Herstellung weiterer tricyclischer Verbindungen aus dem Alkohol **75** an. In Ausbeuten von 42-77 % wurden die Cyclopenta[*d*]1,3-oxazolo[4,5-*c*]1,2-diazepine **83** synthetisiert.



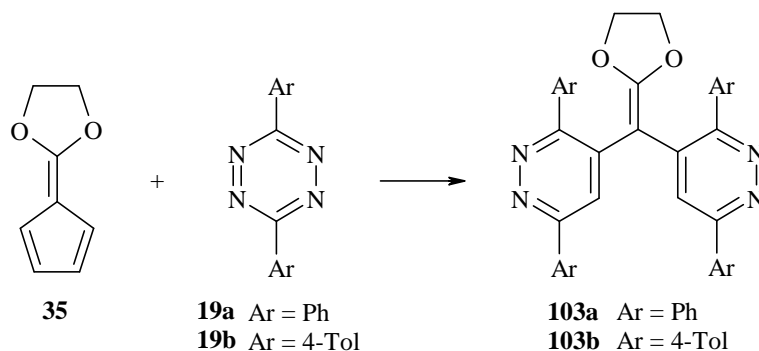
Zusammen mit einer Röntgenstrukturanalyse von **83b** und zweidimensionalen NMR-Experimenten an **81** und **83a-d** wurde die stereochemische Orientierung der Ringe in den hergestellten tricyclischen Verbindungen eindeutig festgestellt. Die in der Literatur nicht bekannten Tricyclen stellen ein neues Verknüpfungsmuster bekannter Heterocyclen dar.

3.3 Cycloadditionen mit dem Fulvenketenacetal **35**

Des Weiteren wurde untersucht, ob durch eine Cycloaddition des Fulvenketenacetals **35** mit den 1,2,4,5-Tetrazinen **19** die Herstellung von Derivaten des 5,6-Diazaazulens (**28**) ohne weitere Dehydrierung möglich ist.

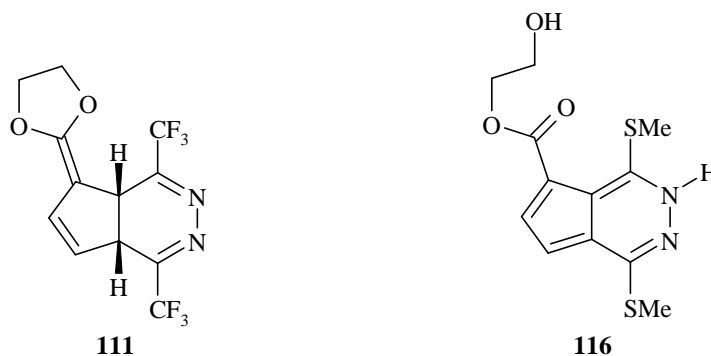
Bei Verwendung der 3,6-Diaryl-1,2,4,5-tetrazine **19a,b** entstehen durch zwei aufeinander folgende [4+2]-Cycloadditionen und einer Oxidation in 17-20 % Ausbeute die 2,2-Bis(3,6-diaryl-pyridazin-4-yl)-ketenacetale **103**. Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Struktur des phenylsubstituierten Ketenacetals **103a** abgesichert werden.

Die erwarteten Produkte einer [6+4]-Cycloaddition, sowie Monocycloaddukte der [4+2]-Cycloaddition, konnten in keinem Fall isoliert werden.



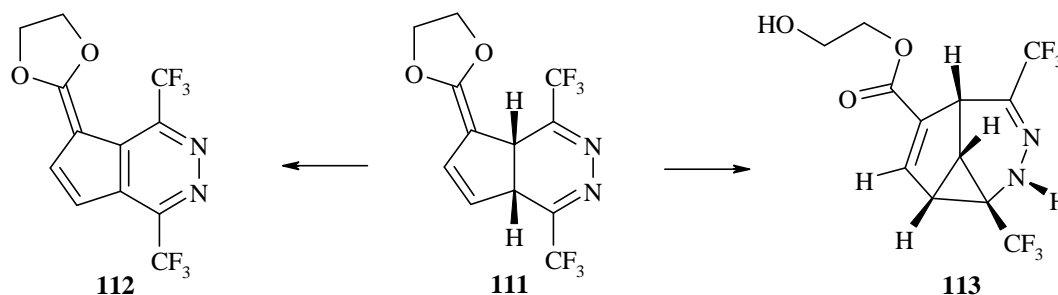
Anschließend wurde das Reaktionsverhalten des Fulvens **35** gegenüber 1,2,4,5-Tetrazinen mit elektronenspendenden und elektronenziehenden Substituenten studiert. Beim Einsatz von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19c**) oder 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (**19d**) konnte ebenfalls nur die [4+2]-Cycloaddition beobachtet werden. Im Gegensatz zu den arylsubstituierten 1,2,4,5-Tetrazinen **19a,b** bildeten sich hierbei ausschließlich Monocycloaddukte. Die unterschiedliche Reaktivität der 1,2,4,5-Tetrazine **19** gegenüber dem Fulven **35** spiegelt sich in den Reaktionsbedingungen und Ausbeuten an Produkten wider.

So konnte bei der Reaktion von **35** mit **19d** bei 24 h Reaktionszeit in siedendem Dioxan in nur 6 % Ausbeute das Cyclopenta[*d*]pyridazin **116** isoliert werden. Im Gegensatz dazu reagierte **19c** spontan und quantitativ zum Cyclopenta[*d*]pyridazin **111** ab.



Durch Folgereaktionen konnten aus dem Cyclopenta[*d*]pyridazin **111** zwei weitere Produkte erhalten werden. Die Oxidation von **111** mit DDQ führte zum vollständig ungesättigten 1,4-Bis(trifluormethyl)-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**112**).

Besonders erwähnenswert ist die Produktbildung bei der sauren Hydrolyse von **111**. In 77 % Ausbeute wird der 5,8-Bis(trifluormethyl)-6,7-diaza-tricyclo[6.1.0.^{4,9}]nona-2,5-dien-3-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**113**) gebildet, mit dem zur eindeutigen Struktursicherung zweidimensionale NMR-Experimente durchgeführt wurden.

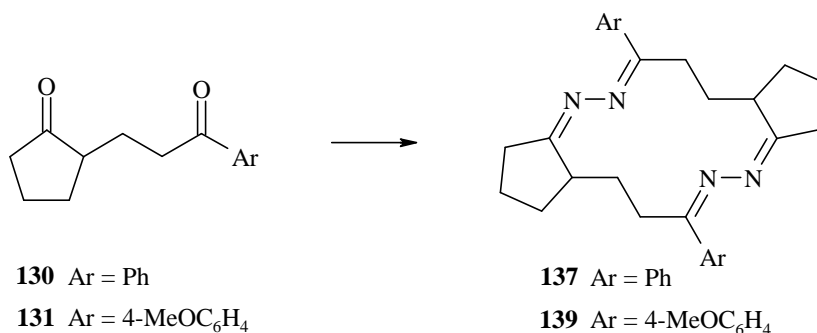


Anhand der Versuchsergebnisse der durchgeführten Cycloadditionen wurde festgestellt, dass das Fulvenketenacetal **35** weniger reaktiv gegenüber den eingesetzten 1,2,4,5-Tetrazinen **19** ist als das 6-Dimethylaminofulven (**18**), dessen Reaktionen mit 1,2,4,5-Tetrazinen in der Literatur beschrieben sind.

Alle erhaltenen Reaktionsprodukte der Cycloadditionen des Fulvenketenacetals **35** mit den 1,2,4,5-Tetrazinen **19** sowie alle weiteren Folgeprodukte sind in der Literatur nicht bekannt und wurden vollständig charakterisiert.

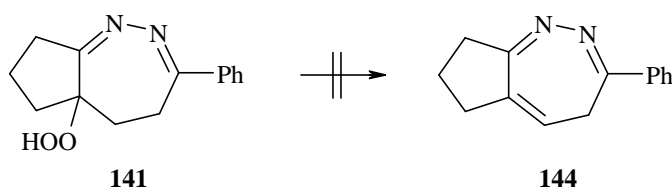
3.4 Synthese von Cyclopenta[*c*]1,2-diazepinen und tetracyclischen α -Carbolenen

Ausgehend von partiell gesättigten Cyclopenta[*c*]1,2-diazepinen sollte durch schrittweise Dehydrierung die entsprechenden 4,5-Diazaazulene erhalten werden. Dafür wurden zunächst die 1,5-Diketone **130** und **131** hergestellt und mit Hydrazin umgesetzt. Entgegen den Erwartungen konnten zuerst nur die 4,5,12,13-Tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecene **137** und **139** in 41 bzw. 75 % Ausbeute isoliert werden.

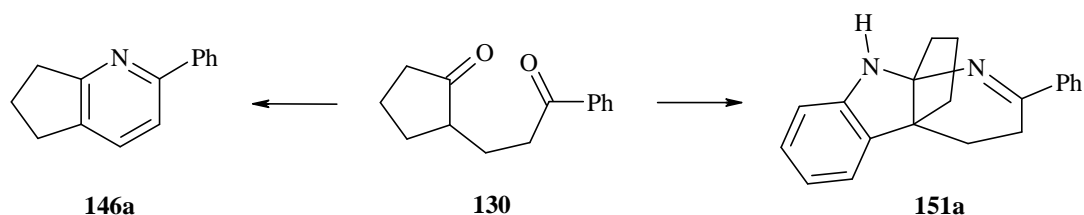


Durch eine Röntgenstrukturanalyse von **137** konnte die in der Literatur fehlerhafte Strukturzuordnung von **137** widerlegt werden. Mit Hilfe der Ergebnisse aus NMR-Experimenten werden in der Arbeit schlüssige Überlegungen zur Konfigurationsisomerie von **137** angestellt.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang die Herstellung eines Hexahydro-cyclopenta[*c*]1,2-diazepins, das allerdings nur als Hydroperoxid **141** erhalten werden konnte. Daraufhin versuchten wir, wie bei dem Cyclopenta[*d*]1,2-diazepinsystem, durch Reduktion zum Alkohol und nachfolgender Wasserabspaltung zu einem Tetrahydro-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin **144** zu gelangen. Eine jeweils vollständige Umsetzung von **141** mit den verwendeten Reduktionsmitteln gelang zwar, doch konnten aus den entstehenden komplexen Produktgemischen keine eindeutigen Verbindungen isoliert werden.

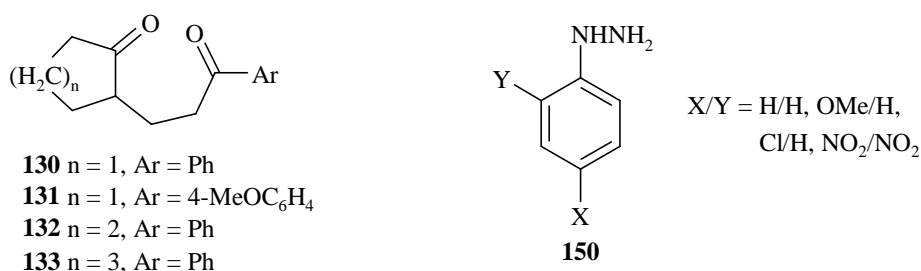


Als weitere Kondensationspartner des 1,5-Diketons **130** kamen sodann Methylhydrazin und Phenylhydrazin zum Einsatz. Entgegen den Erwartungen N-substituierte Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine zu erhalten, werden mit Methylhydrazin das [1]Pyrindin **146a** in 31 % und mit Phenylhydrazin das 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151a**) in 28 % Ausbeute gebildet. Die tetracyclische Struktur von **151a** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.



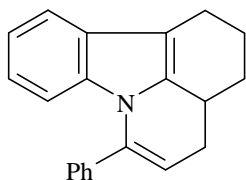
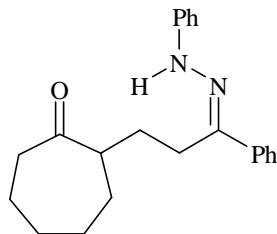
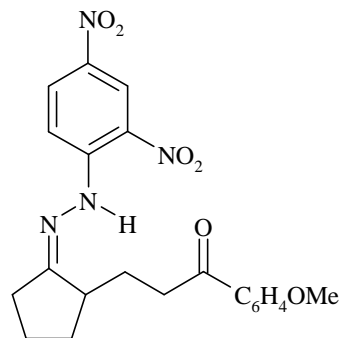
Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von **146a** und **151a** zu pharmakologischen Leitstrukturen sollten weitere substituierte Vertreter dieser Verbindungsklassen hergestellt werden. Dabei wurde ein Synthesekonzept entwickelt, mit dem an verschiedenen Positionen unterschiedliche Substituenten eingeführt werden können.

Dies führte zu den Umsetzungen der 1,5-Diketone **130-133** mit verschiedenen substituierten Phenylhydrazinen **150**.

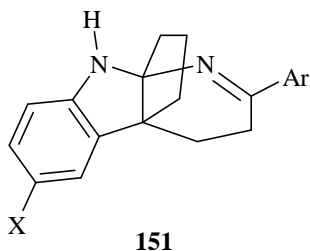


Die aus den jeweiligen Reaktionen erhaltenen Produktgemische wurden durch Säulenchromatographie aufgetrennt. Dabei konnten insgesamt 12 weitere in der Literatur nicht bekannte Verbindungen aus unterschiedlichen Verbindungsklassen isoliert werden.

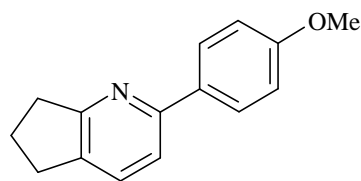
Neben dem literaturbekannten Pyrido[3,2,1-*j,k*]carbazol **167** wurden die in der Literatur nicht bekannten Phenylhydrazone **170** und **173** erhalten.

**167****170****173**

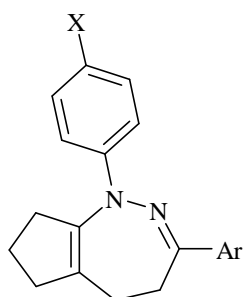
Bei den Reaktionen der 1,5-Diketone **130** und **131** konnten nicht nur sechs weitere 4a,9a-propanoverbrückte α -Carboline **151b-g** in 13-35 % sondern auch das [1]Pyridin **146b** in 31 % Ausbeute erhalten werden.

**151**

- | | | |
|-------------|---------------------|---|
| 151b | X = OMe | Ar = Ph |
| 151c | X = Cl | Ar = Ph |
| 151d | X = NO ₂ | Ar = Ph |
| 151e | X = H | Ar = 4-MeOC ₆ H ₄ |
| 151f | X = OMe | Ar = 4-MeOC ₆ H ₄ |
| 151g | X = Cl | Ar = 4-MeOC ₆ H ₄ |

**146b**

Zusätzlich werden bei drei Umsetzungen auch Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine in 5-7 % Ausbeute gebildet. Die dargestellten Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** sind die in der Literatur bisher einzigen vollständig charakterisierten Vertreter dieser Verbindungsklasse.

**171**

- | | |
|-------------|---|
| 171a | X = Cl, Ar = Ph |
| 171b | X = H, Ar = 4-MeOC ₆ H ₄ |
| 171c | X = Cl, Ar = 4-MeOC ₆ H ₄ |

In der vorliegenden Arbeit wird ein allgemeiner Mechanismus der Reaktionen der semicyclischen 1,5-Diketone **130-133** mit substituierten Hydrazinen vorgeschlagen und diskutiert. Damit kann die Bildung der aus unterschiedlichen Verbindungsklassen erhaltenen Produkte schlüssig erklärt werden.

Im Anschluss daran wurde versucht durch oxidative Dehydrierung mit Chloranil bzw. DDQ weitere Doppelbindungen in das Ringsystem der 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** einzuführen. In allen Fällen reagierten die Cyclopenta[*c*]1,2-diazepine **171** vollständig ab. Doch konnten aus den komplexen Reaktionsgemischen keine charakterisierbaren Verbindungen isoliert werden.

Alle in der Literatur bisher nicht bekannten Verbindungen wurden mit Hilfe der Massenspektrometrie, Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie sowie Elementaranalysen vollständig charakterisiert. Die Bestimmung der räumlichen Struktur dieser Verbindungen stützt sich dabei im Wesentlichen auf die Ergebnisse zweidimensionaler korrelierter NMR-Experimente und in einigen Fällen auch auf Röntgenstrukturanalysen.

4 Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Die physikalischen Untersuchungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

75-MHz- ^{13}C -NMR: Bruker AC 300 und ARX 300

300-MHz- ^1H -NMR: Bruker AC 300 und ARX 300

125-MHz- ^{13}C -NMR: Bruker AVANCE 500

500-MHz- ^1H -NMR: Bruker AVANCE 500

Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Bei ^1H -breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren wurden zusätzlich DEPT-Experimente durchgeführt. Bei ^1H -NMR-Spektren sind die Kopplungskonstanten mit einer Dezimalstelle angegeben. Die Signalzuordnungen wurden unter Zuhilfenahme von zweidimensionalen NMR-Verfahren, wie COSY- und NOESY-Experimenten, getroffen. Ferner wurden auch NMR-Messungen bei variabler Temperatur durchgeführt.

Massenspektrometrie (MS):

Doppelt-focussierendes Massenspektrometer Varian MAT 212 mit Datensystem Teknivent und kombinierter FD/EI-Quelle mit direkter Probeneinführung (Ionenquellentemperatur: 200 °C; Elektronenenergie: 70 eV). Alle Angaben in atomaren Masseneinheiten pro Elementarladung.

Infrarotspektroskopie (IR):

Nicolet FT-IR Impact 400 mit Datensystem Omnic 1.20 der Fa. Nicolet.

Röntgenstrukturanalyse:

Diffraktometer: Nonius CAD4

Datenreduktion: Stoe X-RED

Strukturlösung: SHELXS-86

Auswertung und Verfeinerung: SHELXL-93

Elementaranalyse:

Perkin-Elmer CHN 240 A und 240 B

Schmelzpunkt (unkorrigierte Werte):

Kofler-Schmelzpunktmikroskop der Fa. C. Reichert, Wien.

2. Für die chromatographischen Arbeiten wurden folgende Materialien verwendet:Dünnschichtchromatographie (DC):

Polygramm SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel, Düren

Polygramm ALOX N/UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel, Düren

Die Chromatogramme wurden im Fluotestgerät (MinUVIS Duo-Strahler für Dünnschichtchromatographie der Fa. Desaga, Heidelberg) ausgewertet. Der Nachweis von nicht UV-aktiven Substanzen erfolgte durch Anfärben in der Iod-Kammer.

Säulenchromatographie (SC):

Kieselgel 60, 0.063-0.2 mm, 70-230 mesh ASTM der Fa. Fluka, Deisenhofen

Aluminiumoxid neutral Brockmann I der Fa. Macherey-Nagel, Düren

3. Präparative Arbeiten:Ausgangsverbindungen:

Literaturbekannte nicht käufliche Ausgangsverbindungen wurden im allgemeinen nach den dort angegebenen Verfahren hergestellt und sind mit den entsprechenden Literaturzitaten in eckigen Klammern rechts oben über dem Substanznamen versehen. Synthesevorschriften von literaturbekannten Verbindungen sind aufgeführt, wenn sie nach einer neuen oder verbesserten Methode, abweichend von der Literaturmethode, hergestellt wurden. Diese Synthesevorschriften sind mit (*) gekennzeichnet.

Lösungsmittel:

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch destilliert oder bei Bedarf nach Standardmethoden absolutiert.

1. *Cyclopent-1-enyl-phenyl-keton*^[46] (**52**)(*)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Innenthermometer wird zu einer Suspension von wasserfreiem Aluminiumchlorid (70.0 g, 0.53 mol) in absol. Dichlormethan (300 ml) frisch dest. Benzoylchlorid (**54**) (70.3 g, 0.50 mol) bei Raumtemperatur langsam unter Rühren zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 10 min gerührt und die orange Lösung dann auf ca. -5 °C gekühlt. Innerhalb von 40 min gibt man eine Lösung aus frisch dest. Cyclopenten (**53**) (34.1 g, 0.50 mol) in absol. Dichlormethan (300 ml) tropfenweise unter Rühren zu. Dabei sollte die Temperatur der Reaktionsmischung 5 °C nicht überschreiten. Nach Beendigung der Zugabe wird 20 min gerührt und dann die tiefrote Lösung auf 1 l Eis gegossen.

Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die organische Phase abgetrennt und die verbleibende wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert (2 x 200 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (3 x 350 ml), Wasser (2 x 350 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 x 300 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Triethylamin (600 ml) versetzt und 90 h zum Sieden erhitzt. Man saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht mehrmals diesen mit Diethylether. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand in Diethylether (500 ml) aufgenommen und nacheinander mit 2 N Essigsäure (3 x 250 ml), Wasser (1 x 250 ml), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 250 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (1 x 250 ml) gewaschen. Die organische Phase trocknet man über Magnesiumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird über wasserfreiem Natriumcarbonat (ca. 15 g) im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 42.5 g (49 %) Cyclopent-1-enyl-phenyl-keton (**52**) als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 92 °C (0.11 mbar). (Lit.^[46]: 32 %, 119-122 °C, 4 mbar).

Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[46].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.65 (m_c, 2H, -C₆H₅), 7.38 (m_c, 3H, -C₆H₅), 6.45 (m_c, 1H, =CH-CH₂-), 2.66 (m_c, 2H, -CH₂-), 2.53 (m_c, 2H, -CH₂-), 1.92 (m_c, 2H, -CH₂-).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 194.16 (C=O); 146.99 (=CH-CH₂-); 144.57, 139.08 (quartäre C-Atome); 131.82, 128.87, 128.23 (tertiäre C-Atome); 34.46, 31.95, 22.86 (-CH₂-).
MS (EI): m/z (%) = 172 (55) [M^+], 171 (14), 105 (100), 95 (23), 77 (67), 67 (15), 51 (17).
IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 1.

2. *Synthese von trans-2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon*^[48] (**51b**) mit Titanetetrachlorid(*)

Ein 250-ml-Dreihalskolben, der mit einem Tieftemperaturthermometer versehen ist, wird 30 min mit Argon gespült. Nach Zugabe von absol. Dichlormethan (75 ml) kühlt man auf -78 °C und gibt unter Rühren eine 1 M Lösung von Titanetetrachlorid in Dichlormethan (52.0 ml, 52.0 mmol) zu. Anschließend wird auf ca. -90 °C gekühlt, und das in absol. Dichlormethan (25 ml) gelöste Cyclopent-1-enyl-phenyl-ke-ton (**52**) (8.61 g, 50.0 mmol) so zugetropft, dass die Temperatur im Kolben nicht über -78 °C ansteigt. Nach vollständiger Zugabe wird 20 min bei -78 °C gerührt und wieder auf ca. -90 °C gekühlt. Danach wird 1-Phenyl-1-trimethylsiloxyl-ethen (**55**) (9.62 g, 50.0 mmol) langsam zugetropft. Dabei sollte die Temperatur im Kolben -75 °C nicht überschreiten. Der Reaktionsansatz wird 30 min bei -78 °C gerührt, und danach unter kräftigem Rühren in eine wässrige 5 %ige Kaliumcarbonat-Lösung (400 ml) gegossen.

Nach Erwärmen der Reaktionsmischung trennt man die trübe organische Phase ab und extrahiert die verbleibende wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 150 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (3 x 250 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine mit Kiesselgel (2 cm) und Celite® (1 cm) gefüllte Glasfritte (D = 9.5 cm, Porengröße 3) gesaugt. Das Filtermaterial wird mit Dichlormethan (ca. 3 l) gespült. Man vereinigt die organischen Phasen und dampft im Vakuum ein. Das zurückbleibende Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt.

Ausbeute: 13.2 g (90 %) *trans*-2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (**51b**) als farbloses Öl mit Sdp. 190 °C (0.1 Torr). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[48].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.95, 7.46, 3.52, 3.00, 3.18, 2.87, 2.10, 1.74, 1.42 (Zuordnung s. S. 18).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 202.24, 199.71, 137.06, 136.82, 132.99, 132.93, 128.58, 128.45, 128.23, 52.53, 38.73, 43.76, 32.41, 31.34, 24.72 (Zuordnung s. S. 18).

MS (EI): m/z (%) = 292 (10) [M^+], 173 (38), 120 (10), 105 (100), 77 (58), 51 (13).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 2.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (292.38 g/mol): C 82.19, H 6.85; gef.: C 81.99, H 6.96.

3. *Synthese von trans-2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon*^[48] (**51b**) mit Zinkchlorid(*)

In einem ausgeheizten 250 ml Rundkolben wird trockenes saures Aluminiumoxid (30 g) mit absol. Dichlormethan (50 ml) und einer 2 M Lösung von Zinkchlorid in Dichlormethan (27.0 ml, 54.0 mmol) vermischt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum verdampft und der feste Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Das mit Zinkchlorid beschichtete Aluminiumoxid vermischt man mit einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus Cyclopent-1-enyl-phenyl-ke-ton (**52**) (4.81 g, 27.9 mmol) und 1-Phenyl-1-trimethylsiloxyl-ethen (**55**) (5.44 g, 28.3 mmol) und lässt 2 h bei 0 °C stehen. Danach wird absol. Dichlormethan (50 ml) zugegeben und 15 min bei 0 °C gerührt.

Durch Zugabe von Wasser (100 ml) und Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung hydrolysiert. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird diese nacheinander mit Wasser (100 ml), einer wässrigen 5 %igen Kaliumcarbonat-Lösung (300 ml) und einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung (100 ml) geschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vollständig eingedampft. Das zurückbleibende Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung für Folgereaktionen eingesetzt.

Ausbeute: 6.60 g (81 %) *trans*-2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (**51b**) als braunes Öl. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 2).

4. *cis-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (50b)*

In einem mit Stickstoff gespülten 4-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer wird *trans*-2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (**51b**) als Rohprodukt (21.0 g, 71.8 mmol) in Methanol (2 l) gelöst und Eisessig (96.0 ml, 1.68 mol) zugegeben. Dann fügt man Hydrazinhydrat (18.0 ml, 370 mmol) in einer Portion zu, rührt erst 1 h bei Raumtemperatur, und erhitzt dann 1 h unter Stickstoff zum Sieden. Danach wird in die noch heiße Reaktionsmischung eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat (142 g, 1.69 mol) in Wasser (1200 ml) innerhalb von 2 h langsam unter Rühren zugetropft. Dabei sollte die Reaktionslösung so warm gehalten werden, dass keine Kristallisation eintritt. Das neutralisierte Reaktionsgemisch wird ohne Filtration in ein Becherglas übergeführt und in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Nach ca. 1 h werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Mutterlauge (ca. 3200 ml) wird im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeeengt (auf ca. 1400 ml) und mit Chloroform (2 x 400 ml) extrahiert. Man trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und verdampft sie im Vakuum. Der Rückstand wird durch SC an Kieselgel (L = 38 cm, D = 4 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) gereinigt. Nach dem Trocknen der beiden Fraktionen im Vakuum wird aus Diethylether mit Aktivkohle umkristallisiert.

Ausbeute: ($R_f = 0.43$) 15.7 g (76 %) *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (**50b**) als farblose Kristalle mit Schmp. 118-119 °C (Diethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 80 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 7.89, 7.72, 7.40, 3.23, 2.85, 2.55, 2.10, 1.90, 1.70, 1.46$ (Zuordnung s. S. 22).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, 80 °C, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$): $\delta = 163.20, 157.80, 139.33, 137.76, 129.64, 129.18, 128.49, 128.35, 127.12, 126.68, 53.75, 44.88, 32.04, 30.92, 27.57, 25.70$ (Zuordnung s. S. 23).

MS (EI): m/z (%) = 288 (100) [M^+], 260 (11), 233 (41), 231 (24), 156 (12), 130 (10), 117 (85), 104 (27), 91 (13), 77 (72), 67 (20), 51 (14).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 3.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (288.39 g/mol): C 83.30, H 6.99, N 9.71; gef.: C 83.21, H 6.89, N 9.66.

5. 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (62)

cis-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50b**) (1.50 g, 5.20 mmol) wird in Chloroform (300 ml) gelöst und Chloranil (64.0 mg, 0.26 mmol = 5 mol%) zugesetzt. Durch die Lösung wird 20 h unter Rühren Luft geleitet. Danach wird das Lösungsmittel abdestilliert. Das beige Rohprodukt kann ohne Reinigung für die nachfolgende Reduktion zum Alkohol eingesetzt werden. Zur Reinigung wird aus *tert*-Butylmethylether mit Aktivkohle umkristallisiert. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (L = 37 cm, D = 4.2 cm) mit Cyclohexan/Essigester (1:1) chromatographiert.

Ausbeute: (R_f = 0.55) 1.52 g (96 %) 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (**62**) als farblose Kristalle mit Schmp. 165-167 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, -40 °C, CDCl_3): δ -Werte und Zuordnung des Konformerengemisches auf S. 31.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, -40 °C, CDCl_3): δ -Werte und Zuordnung des Konformerengemisches auf S. 30.

MS (EI): m/z (%) = 321 (15) [$\text{M}^+ + 1$], 305 (20), 304 (15), 303 (63), 287 (16), 274 (13), 245 (27), 233 (28), 220 (20), 200 (36), 183 (13), 172 (39), 170 (30), 158 (19), 142 (15), 117 (49), 105 (80), 104 (62), 103 (53), 91 (16), 77 (100).

MS (FD): m/z (%) = 321 (31) [$\text{M}^+ + 1$], 320 (100) [M^+].

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 4.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (320.39 g/mol): C 75.00, H 6.25, N 8.75; gef.: C 74.96, H 6.33, N 8.69.

Röntgenstruktur: s. Anhang 2, Struktur Nr. 1 und Abb. 3 S. 29.

6. *Umsetzung von cis-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (50b) mit DDQ*

Es wird *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (**50b**) (432 mg, 1.50 mmol) in absol. Dioxan (50 ml) gelöst und DDQ (681 mg, 3.00 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Dioxan gewaschen. Die organische Phase wird im Vakuum eingedampft, der zurückbleibende Feststoff durch SC (L = 22 cm, D = 3.8 cm) an Kieselgel mit Essigester/Cyclohexan (1:1) und anschließendem Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

Ausbeute: ($R_f = 0.41$) 224 mg (52 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenylphthalazin (**65**) als farblose Kristalle mit Schmp. 173-175 °C (Diethylether). (Lit.^[66]: 171-173 °C, Ethanol). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur^[66].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.57 (m_c, 4H, -C₆H₅), 7.48 (m_c, 6H, -C₆H₅), 2.71 (m_c, 4H, -CH₂-), 1.76 (m_c, 4H, -CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.55 (C-1/C-4); 137.55, 135.65 (quartäre C-Atome); 129.29, 128.72, 128.42 (tertiäre C-Atome); 27.18, 21.96 (-CH₂-).

MS (EI): m/z (%) = 287 (30) [$M^+ + 1$], 286 (100) [M^+], 285 (98), 271 (13), 229 (15), 215 (11), 115 (27), 77 (11), 32 (26).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 5.

Elementaranalyse (%): ber. für C₂₀H₁₈N₂ (286.38 g/mol): C 83.92, H 6.29, N 9.79; gef.: C 83.77, H 6.28, N 9.82.

7. Umsetzung von *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin (50b) mit Brom

Unter Argonschutzgas wird *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin (**50b**) (577 mg, 2.00 mmol) in absol. Tetrachlorkohlenstoff (30 ml) gelöst und mit einer Spatelspitze AIBN versetzt. Dann wird eine 1 M Lösung (2 ml) aus Brom (320 mg, 2.00 mmol) in Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch 10 min zum Sieden erhitzt. Der auf der Lösung schwimmende Feststoff wird unter Eiskühlung abgesaugt, in 2.5 M Natronlauge (150 ml) gelöst und die wässrige Lösung mit Diethylether (3 x 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Feststoff wird durch Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

Ausbeute: 412 mg (72 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenylphthalazin (**65**) als farblose Kristalle mit Schmp. 172 °C (Diethylether). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 6).

8. Umsetzung von *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin (50b) mit NBS

Unter Argonschutzgas wird *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin (**50b**) (577 mg, 2.00 mmol) in absol. Tetrachlorkohlenstoff (30 ml) gelöst und mit einer Spatelspitze AIBN versetzt. Dann wird NBS (356 mg, 2.00 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 2 h zum Sieden erhitzt. Der entstandene Feststoff wird unter Eiskühlung abgesaugt, in 2.5 M Natronlauge (150 ml) gelöst und die wässrige Lösung mit Diethylether (3 x 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Feststoff wird durch Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

Ausbeute: 361 mg (63 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenylphthalazin (**65**) als farblose Kristalle mit Schmp. 173 °C (Diethylether). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 6).

9. Umsetzung von *cis*-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (50b) mit Schwefel

cis-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50b**) (577 mg, 2.00 mmol) und Schwefel (192 mg, 6.00 mmol) werden in einem Rundkolben gut vermischt und mit einem Ölbad langsam auf 240 °C erhitzt. Nach ca. 30 min ist die Gasentwicklung beendet. Nach dem Erkalten wird das schwarze und feste Reaktionsgemisch in Chloroform gelöst und auf Kieselgel aufgezogen. Durch SC an Kieselgel (L = 26 cm, D = 4.5 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) wird ein Feststoff erhalten, der aus Diethylether umkristallisiert wird.

Ausbeute: ($R_f = 0.14$) 74.0 mg (13 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenylphthalazin (**65**) als farblose Kristalle mit Schmp. 172-173 °C (Diethylether). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 6).

10. 6,7-Dihydro-1,3-diphenyl-5H-[2]pyrindin (71)

cis-5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**50b**) (289 mg, 1.00 mmol) und Palladium (10 %, oxidische Form) auf Aktivkohle (149 mg) werden gut vermischt und in einer Destillationsapparatur bei 0.66 mbar langsam auf 250 °C erhitzt. Nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Kristalle in der eisgekühlten Vorlage ab, die nach Beendigung der Reaktion mit Dichlormethan gelöst werden. Das nach dem Verdampfen des Dichlormethans zurückbleibende Rohprodukt wird durch SC an Kieselgel (L = 11 cm, D = 2.7 cm) mit Cyclohexan/Essigester (10:1) und anschließend Umkristallisieren aus *tert*-Butylmethylether gereinigt.

Ausbeute: ($R_f = 0.57$) 96.0 mg (35 %) 6,7-Dihydro-1,3-diphenyl-5H-[2]pyrindin (**71**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 103-105 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.10$ (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.90 (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.41 (m, 6H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.57 (s, 1H, $=\text{CH}-$), 3.11 (t, 2H, $^3J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 2.97 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, $-\text{CH}_2-$), 2.06 (tt, 2H, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_2-$).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 156.20, 155.25, 153.50, 140.55, 140.10, 136.15 (quartäre C-Atome); 128.80, 128.72, 128.62, 128.34, 127.12 (tertiäre C-Atome); 33.21, 32.69, 25.72 ($-\text{CH}_2-$).

MS (EI): m/z (%) = 272 (17) [$\text{M}^+ + 1$], 271 (90) [M^+], 270 (100), 165 (13).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 6.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}$ (271.36 g/mol): C 88.52, H 6.31, N 5.16;
gef.: C 88.31, H 6.45, N 5.07.

11. 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-ol (75) durch Reduktion von 62 mit Kaliumiodid

Zu einer Suspension von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (**62**) (500 mg, 1.56 mmol) in Eisessig (80 ml) gibt man eine Lösung von Kaliumiodid (1.33 g, 8.00 mmol) in Wasser (50 ml) und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Zur dunkelbraunen Reaktionslösung wird dann Natriumthiosulfat-Pentahydrat (2.00 g, 8.06 mmol) zugegeben und das entstandene Iod reduziert. Die Reaktionsmischung wird sodann mit Chloroform (3 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 100 ml) und Wasser (3 x 100 ml) geschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformphase mit Magnesiumsulfat dampft man ein und reinigt den Rückstand durch SC an Kieselgel ($L = 15\text{ cm}$, $D = 4\text{ cm}$) mit Cyclohexan/Essigester (1:1) und anschließend Umkristallisieren aus *tert*-Butylmethylether.

Ausbeute: ($R_f = 0.46$) 389 mg (82 %) 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) als farblose Kristalle mit Schmp. $153\text{ }^\circ\text{C}$ (*tert*-Butylmethylether).

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.90, 7.60, 7.32, 3.10, 2.88, 2.69, 2.41, 2.10, 1.60 (Zuordnung s. S. 46).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 166.05, 156.04, 137.18, 137.10, 129.92, 129.06, 128.84, 128.52, 127.84, 126.65, 84.19, 63.41, 37.23, 30.02, 29.71, 23.55 (Zuordnung s. S. 46).

MS (EI): m/z (%) = 304 (48) [M^+], 172 (69), 159 (26), 158 (13), 119 (34), 117 (100), 104 (46), 77 (65).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 7.

Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{20}N_2O$ (304.39 g/mol): C 78.92, H 6.62, N 9.20;
gef.: C 78.53, H 6.57, N 9.10.

12. 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (75) durch Reduktion von 62 mit Natriumsulfit

5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (**62**) (1.70 g, 5.30 mmol) als DC-reines Rohprodukt der Oxidation wird in Methanol (200 ml) in der Wärme gelöst. Zu der Lösung gibt man in einer Portion eine Lösung von Natriumsulfit-Heptahydrat (13.1 g, 52.0 mmol) in Wasser (100 ml) und erhitzt die entstandene Suspension 1 h auf 60 °C. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser (300 ml) verdünnt und mit Chloroform (3 x 300 ml) extrahiert. Die Chloroformphase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, im Vakuum eingedampft und das verbleibende Rohprodukt durch Umkristallisieren aus *tert*-Butylmethylether gereinigt.

Ausbeute: 1.45 g (90 %) 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) als farblose Kristalle mit Schmp. 153 °C (*tert*-Butylmethylether). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 11).

13. Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (75) mit Essigsäure

5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) (95.0 mg, 0.30 mmol) wird mit Eisessig (40 ml) versetzt und 3 h zum Sieden erhitzt. Die Essigsäure wird im Vakuum verdampft und der Rückstand in Dichlormethan (50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 50 ml) geschüttelt. Nach dem Trocknen der Dichlormethanphase mit Magnesiumsulfat dampft man ein und reinigt den Rückstand durch SC an Kieselgel (L = 11 cm, D = 2.7 cm) mit Cyclohexan/Essigester (1:1).

Ausbeute: ($R_f = 0.33$) 64.0 mg (72 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenylphthalazin (**65**) als farblose Kristalle mit Schmp. 174 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 6).

14. 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (73)

In einem ausgeheizten 100 ml Dreihalskolben wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) (304 mg, 1.00 mmol) in absol. THF (50 ml) gelöst, Natriumhydrid (250 mg, 10.4 mmol) zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Dann gibt man Schwefelkohlenstoff (1.00 ml, 16.5 mmol) zu und rührt 4 h bei Raumtemperatur unter Argon weiter. Abschließend wird Methyliodid (1.00 ml, 16.1 mmol) zugegeben und 90 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Die gelb-orange klare Lösung wird im Vakuum auf ca. 5 ml eingengt, mit Chloroform (100 ml) und Wasser (100 ml) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Chloroform (100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 x 100 ml) geschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformphase mit Magnesiumsulfat wird das gelöste Rohprodukt auf Kieselgel aufgezogen, durch SC an Kieselgel (L = 24 cm, D = 3 cm) mit Cyclohexan/Essigester (10:1) und Umkristallisieren aus *tert*-Butylmethylether gereinigt.

Ausbeute: ($R_f = 0.20$) 239 mg (83 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (**73**) als farblose Kristalle mit Schmp. 90-92 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.92, 7.76, 7.34, 3.80, 2.75, 2.50, 2.35, 2.00$ (Zuordnung s. S. 50).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.28, 150.03, 148.04, 137.94, 135.97, 130.60, 129.94, 129.63, 128.82, 128.48, 127.59, 35.78, 33.07, 31.39, 23.82$ (Zuordnung s. S. 50).

MS (EI): m/z (%) = 286 (100) [M^+], 230 (10), 183 (61), 182 (68), 165 (10), 128 (10), 115 (16), 104 (14), 79 (16), 77 (45), 52 (20), 51 (17).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 8.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (286.38 g/mol): C 83.88, H 6.34, N 9.78; gef.: C 83.77, H 6.69, N 9.53.

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2$ [M^+]: 286.1470; gef.: 286.1497.

15. Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (75) mit Natriumhydrid

5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) (209 mg, 0.69 mmol) wird mit Natriumhydrid (51.0 mg, 2.13 mmol) in absol. THF (25 ml) 24 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man Wasser (30 ml) und 2 N Salzsäure (20 ml) zu, neutralisiert mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und extrahiert die wässrige Mischung mit Chloroform (3 x 100 ml). Man trocknet die Chloroformphase mit Magnesiumsulfat, dampft ein und reinigt den Rückstand durch SC an Kieselgel (L = 23 cm, D = 3 cm) mit Cyclohexan/Essigester (1:1).

Ausbeute: ($R_f = 0.40$) 130 mg (86 %) 3,5-Diphenylpyrazol (**77**) als farblose Kristalle mit Schmp. 202-204 °C. (Lit.^[75]: 202 °C, Ethanol). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur^[75].

16. Synthese von 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (73) mit DBU und Methyljodid in Schwefelkohlenstoff

5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) (230 mg, 0.76 mmol) wird mit DBU (122 mg, 0.80 mmol) in Schwefelkohlenstoff (25 ml) 24 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach wird Methyljodid (0.10 ml, 1.60 mmol) zugegeben und unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach 6 h erfolgt erneute Zugabe von Methyljodid (0.10 ml, 1.60 mmol) und weiteres 18 stündiges Sieden. Die Reaktionsmischung wird im Vakuum eingedampft und durch SC an Kieselgel (L = 20 cm, D = 2.5 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.38$) 6.20 mg (3 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (**73**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 91 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 14).

2. Fraktion: ($R_f = 0.15$) 92.0 mg (40 %) 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) als farblose Kristalle mit Schmp. 153 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 11).

17. Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (75) mit LDA, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Innenthermometer und Argongasspülung wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) (152 mg, 0.50 mmol) in absol. THF (20 ml) gelöst und mit Trockeneis/Aceton auf -78 °C gekühlt. Dann wird eine 2 M Lösung von LDA in THF (0.25 ml, 0.50 mmol) zugetropft und 1 h bei -78 °C unter Argon gerührt. Dann wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und Schwefelkohlenstoff (0.30 ml, 5.00 mmol) zugegeben. Nach 30 minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird 1 h zum Sieden erhitzt und weitere 1.5 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Man fügt Methyljodid (0.30 ml, 5.00 mmol) zu und rührt 68 h unter Argon bei Raumtemperatur. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Chloroform (100 ml) aufgenommen und mit Wasser (50 ml) geschüttelt. Man trennt die Chloroformphase ab, trocknet mit Magnesiumsulfat, dampft im Vakuum ein und reinigt das Rohprodukt durch SC an Kieselgel (L = 20 cm, D = 2.5 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1).

Ausbeute: ($R_f = 0.19$) 49.0 mg (32 %) 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) als farblose Kristalle mit Schmp. 153 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 11).

18. Umsetzung von 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (75) mit n-BuLi

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Innenthermometer und Argongasspülung wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) (304 mg, 1.00 mmol) in absol. THF (40 ml) gelöst und auf -100 °C gekühlt. Dann wird eine 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (1.00 ml, 2.50 mmol) langsam zugetropft, die Reaktionslösung innerhalb von 30 min auf 0 °C erwärmt und weitere 30 min bei 0 °C unter Argon gerührt. Es folgt die Zugabe von Wasser (2 ml) und das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wird mit Chloroform (100 ml) und Wasser (100 ml) versetzt und die Phasen danach getrennt. Die wässrige Phase wird mit 2 N Salzsäure angesäuert und mit Chloroform (3 x 50 ml) extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 x 100 ml) gesüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformphase mit Magnesiumsulfat wird das gelöste Rohprodukt auf Kieselgel aufgezogen und durch SC an Kieselgel (L = 24 cm, D = 3 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) gereinigt.

Ausbeute: ($R_f = 0.35$) 335 mg (92 %) 4-Butyl-3,4,5,5a,6,7,8,8a-octahydro-1,4-diphenylcyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-ol (**80**) als farbloser langsam kristallisierender Sirup mit Schmp. 94-96 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.44$ (m_c , 4H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.38 (m_c , 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.24 (m_c , 1H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 5.46 (bs, 1H, NH/OH), 5.26 (bs, 1H, NH/OH), 2.10 (m_c , 1H, H-1'), 2.05 (m_c , 1H, H-5), 1.98 (m_c , 1H, H-5a), 1.92 (m_c , 1H, H-8), 1.85 (m_c , 1H, H-1'), 1.75 (m_c , 1H, H-6), 1.60 (m_c , 1H, H-5), 1.54 (m_c , 1H, H-7), 1.47 (m_c , 1H, H-7), 1.43 (m_c , 1H, H-8), 1.28 (m_c , 3H, H-2'/H-3'), 0.95 (m_c , 1H, H-6), 0.86 (m_c , 1H, H-2'), 0.82 (m_c , 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 176.70$ (C-1), 143.96 (4-Ph), 138.47 (1-Ph) (quartäre C-Atome); 128.58, 128.49, 128.17, 127.64, 126.46, 126.14 (tertiäre C-Atome); 84.38 (C-8a), 64.55 (C-4), 47.95 (C-5a), 44.74 (C-5), 40.29 (C-1'), 40.19 (C-8), 34.38 (C-6), 25.53 (C-2'), 23.73 (C-7), 22.86 (C-3'), 13.88 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI): m/z (%) = 362(13) [M^+], 305 (100), 202 (36), 184 (9), 162 (10), 104 (10), 84 (20), 56 (31).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 9.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (362.52 g/mol): C 79.52, H 8.34, N 7.73; gef.: C 79.66, H 8.35, N 7.62.

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ [M^+]: 362.2358; gef.: 362.2354.

19. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung des 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ols (75) mit Schwefelkohlenstoff oder Iso- bzw. Isothiocyanaten

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Innenthermometer und Argongasspülung wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol **(75)** (304 mg, 1.00 mmol) in absol. THF (40 ml) gelöst und auf -100 °C gekühlt. Dann wird eine 2.5 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (0.40 ml, 1.00 mmol) langsam zugetropft und die Reaktionslösung unter Rühren und Argon innerhalb von 30 min auf 0 °C erwärmt. Nach der Zugabe der angegebenen Mengen von Schwefelkohlenstoff oder Iso- bzw. Isothiocyanaten lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die angegebene Zeit unter Argon. Es folgt die Zugabe von Wasser (1 ml) und das fast vollständige Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Der Rückstand wird in Chloroform (150 ml) gelöst und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 x 150 ml) geschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformphase mit Magnesiumsulfat wird das Produktgemisch im Vakuum auf Kieselgel aufgezogen und durch SC an Kieselgel (L = 25 cm, D = 2.5 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) aufgetrennt. Die erhaltenen Rohprodukte werden aus Diethylether umkristallisiert.

19a. 3a,6-Diphenyl-4,7,7a,8,9,10-hexahydro-3aH-cyclopenta[d]1,3-oxathio[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (81)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) mit Schwefelkohlenstoff (0.60 ml, 10.0 mmol) umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man noch 1 h unter Argon.

1. Fraktion: ($R_f = 0.42$) 252 mg (66 %) 3a,6-Diphenyl-4,7,7a,8,9,10-hexahydro-3aH-cyclopenta[d]1,3-oxathio[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (**81**) als farblose Kristalle mit Schmp. 100 °C (Zers.) (Diethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.75, 7.42, 5.86, 3.05, 2.77, 2.44, 2.20, 1.78, 1.64, 1.28$ (Zuordnung s. S. 55).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 211.64, 168.28, 139.79, 136.53, 130.39, 129.43, 128.74, 128.68, 127.23, 126.88, 108.41, 87.96, 40.57, 33.10, 32.05, 31.96, 20.26$ (Zuordnung s. S. 54).

MS (EI): m/z (%) = 382 (3) [$\text{M}^+ / ^{34}\text{S}, ^{32}\text{S}$], 381 (10) [$\text{M}^+ + 1 / ^{32}\text{S}, ^{32}\text{S}$], 380 (43) [$\text{M}^+ / ^{32}\text{S}, ^{32}\text{S}$], 344 (8), 289 (26), 288 (100), 287 (77), 286 (58), 285 (22), 260 (31), 259 (38), 233 (34), 199 (14), 184 (37), 183 (57), 182 (50), 157 (34), 156 (38), 117 (19), 104 (70), 77 (36).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 10.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$ (380.53 g/mol): C 66.28, H 5.30, N 7.36; gef.: C 66.35, H 5.28, N 7.23.

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}_2$ [$\text{M}^+ / ^{32}\text{S}, ^{32}\text{S}$]: 380.1017; gef.: 380.1029.

2. Fraktion: ($R_f = 0.20$) 67.0 mg (22 %) 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) als farblose Kristalle mit Schmp. 153 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 11).

**19b. 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]
1,2-diazepin-2-on (83a)**

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) mit Phenylisocyanat (0.12 ml, 1.10 mmol) umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man noch 2 h unter Argon.

Ausbeute: ($R_f = 0.26$) 324 mg (77 %) 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-on (**83a**) als farblose Kristalle mit Schmp. 196 °C (Diethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63$ (bs, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.45 (m_c , 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.32 (m_c , 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.19 (m_c , 1H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.14 (m_c , 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 6.06 (s, 1H, NH), 3.11 (dd, 1H, $^2J = 13.8$ Hz, $^3J = 11.94$ Hz, H-7), 2.81 (dd, 1H, $^2J = 13.8$ Hz, $^3J = 2.4$ Hz, H-7), 2.34 (m_c , 1H, H-8), 2.18 (m_c , 1H, H-7a), 1.79 (m_c , 1H, H-10), 1.68 (m_c , 3H, H-8/H-9), 1.23 (m_c , 1H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.67$ (C-6), 155.53 (C-2); 139.86, 136.87, 135.82 (quartäre C-Atome); 129.80, 129.34, 129.10, 128.91, 128.43, 126.56, 126.45, 126.19, 124.21 (tertiäre C-Atome); 94.60 (C-10a), 84.54 (C-3a), 42.20 (C-7a), 33.28 (C-10), 32.26 (C-7), 32.01 (C-8), 20.45 (C-9).

MS (EI): m/z (%) = 423 (6) [M^+], 344 (20), 287 (46), 248 (8), 184 (41), 156 (13), 104 (16), 84 (99), 56 (100), 41 (77).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 11.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (423.51 g/mol): C 76.52, H 5.95, N 9.92; gef.: C 76.25, H 6.02 N 9.92.

19c. 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (83b)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) mit Phenylisothiocyanat (0.12 ml, 1.00 mmol) umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man noch 2 h unter Argon.

Ausbeute: ($R_f = 0.37$) 292 mg (66 %) 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (**83b**) als farblose Kristalle mit Schmp. 202 °C (Diethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.65$ (bs, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.54 (m_c, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.48 (m_c, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.37 (m_c, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.30 (m_c, 3H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.17 (m_c, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 5.93 (s, 1H, NH), 3.02 (dd, 1H, $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 12.4$ Hz, H-7), 2.83 (dd, 1H, $^2J = 13.7$ Hz, $^3J = 2.1$ Hz, H-7), 2.45 (m_c, 1H, H-8), 2.20 (m_c, 1H, H-7a), 1.81 (m_c, 2H, H-10), 1.68 (m_c, 2H, H-8/H-9), 1.30 (m_c, 1H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 187.38$ (C-2), 164.77 (C-6); 139.28, 136.80, 136.22 (quartäre C-Atome); 129.94, 129.58, 128.85, 128.70, 128.46, 128.37, 128.03, 127.02, 126.37 (tertiäre C-Atome); 98.72 (C-10a), 88.18 (C-3a), 41.63 (C-7a), 33.01 (C-10), 32.32 (C-8), 31.84 (C-7), 20.42 (C-9).

MS (EI): m/z (%) = 441 (1) [$\text{M}^{+}/^{34}\text{S}$], 440 (3) [$\text{M}^{+} + 1/^{32}\text{S}$], 439 (17) [$\text{M}^{+}/^{32}\text{S}$], 350 (4), 289 (19), 288 (100), 287 (28), 260 (20), 259 (22), 233 (11), 199 (15), 180 (17), 167 (15), 166 (13), 119 (9), 104 (38), 91 (13), 77 (35).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 12.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$ (439.58 g/mol): C 73.77, H 5.73, N 9.56; gef.: C 73.80, H 5.71 N 9.65.

Röntgenstruktur: s. Anhang 2, Struktur Nr. 2 und Abb. 10 S. 59.

**19d. 3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]
1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-on (83c)**

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) mit Ethylisocyanat (0.09 ml, 1.00 mmol) umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man noch 5 d unter Argon.

1. Fraktion: ($R_f = 0.22$) 159 mg (42 %) 3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-on (**83c**) als farblose Kristalle mit Schmp. 198 °C (Diethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.64$ (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.27 (m, 8H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 5.75 (s, 1H, NH), 3.32 (dq, 1H, $^2J = 13.9$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, H-1'), 2.99 (dd, 1H, $^2J = 13.9$ Hz, $^3J = 11.8$ Hz, H-7), 2.88 (dq, 1H, $^2J = 14.0$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, H-1'), 2.71 (dd, 1H, $^2J = 13.6$ Hz, $^3J = 2.6$ Hz, H-7), 2.20 (m, 1H, H-8), 2.02 (m, 1H, H-7a), 1.55 (m, 4H, H-8/H-9/H-10), 1.13 (t, 3H, $^3J = 7.3$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.05 (m, 1H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 164.32$ (C-6), 157.28 (C-2); 139.17, 136.96 (quartäre C-Atome); 129.53, 128.95, 128.72, 128.38, 126.34, 126.07 (tertiäre C-Atome); 93.49 (C-10a), 83.70 (C-3a), 41.83 (C-7a), 36.57 (C-1'), 33.45 (C-10), 32.05 (C-7), 31.63 (C-8), 20.22 (C-9), 13.46 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI): m/z (%) = 375 (25) [M^+], 374 (19), 302 (17), 300 (189), 287 (21), 272 (20), 258 (10), 229 (17), 215 (35), 200 (35), 160 (12), 132 (23), 105 (18), 104 (100), 103 (26), 91 (29), 77 (23).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 13.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (375.47 g/mol): C 73.58, H 6.71, N 11.19; gef.: C 73.33, H 6.98 N 11.00.

HRMS (EI): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ [M^+]: 375.1947; gef.: 375.1896.

2. Fraktion: ($R_f = 0.16$) 90.0 mg (30 %) 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) als farblose Kristalle mit Schmp. 153 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 11).

**19e. 3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]
1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (83d)**

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**) mit Ethylisothiocyanat (0.09 ml, 1.03 mmol) umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur rührt man noch 4 d unter Argon.

Ausbeute: ($R_f = 0.33$) 236 mg (61 %) 3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (**83d**) als farblose Kristalle mit Schmp. 183 °C (Diethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.72$ (m_c, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.39 (m_c, 8H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 5.86 (s, 1H, NH), 3.79 (dq, 1H, $^2J = 13.9$ Hz, $^3J = 7.0$ Hz, H-1'), 3.27 (dq, 1H, $^2J = 13.9$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, H-1'), 3.04 (dd, 1H, $^2J = 14.0$ Hz, $^3J = 12.02$ Hz, H-7), 2.79 (dd, 1H, $^2J = 14.0$ Hz, $^3J = 2.2$ Hz, H-7), 2.37 (m_c, 1H, H-8), 2.08 (m_c, 1H, H-7a), 1.73 (m_c, 2H, H-9/H-10), 1.64 (m_c, 2H, H-8/H-9), 1.27 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz, $-\text{CH}_3$), 1.22 (m_c, 1H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 187.29$ (C-2), 164.76 (C-6); 138.49, 136.63 (quartäre C-Atome); 129.81, 129.36, 128.96, 128.49, 126.45, 126.16 (tertiäre C-Atome); 97.07 (C-10a), 86.95 (C-3a), 41.84 (C-7a), 40.38 (C-1'), 33.28 (C-10), 32.22 (C-7), 31.99 (C-8), 20.37 (C-9), 12.38 ($-\text{CH}_3$).

MS (EI): m/z (%) = 393 (2) [M^{+34}S], 392 (7) [$\text{M}^{+} + 1/^{32}\text{S}$], 391 (26) [M^{+32}S], 302 (9), 289 (24), 288 (100), 287 (12), 260 (17), 259 (22), 258 (11), 233 (13), 200 (11), 189 (13), 157 (14), 156 (11), 129 (8), 104 (39), 91 (17), 77 (24).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 14.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}$ (391.54 g/mol): C 70.56, H 6.44, N 10.73; gef.: C 70.59, H 6.41 N 10.60.

20. Umsetzung von 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (73**) mit Trityliumtetrafluoroborat**

5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**73**) (91.0 mg, 0.32 mmol) und Trityliumtetrafluoroborat (119 mg, 0.36 mmol) werden in absol. Dichlormethan (20 ml) gelöst und 142 h bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Durch Verdampfen des Dichlormethans im Vakuum wird die Reaktionsmischung auf Kieselgel aufgezogen. Man chromatographiert an Kieselgel (L = 25 cm, D = 3 cm) mit Cyclohexan/Essigester (10:1).

Ausbeute: (R_f = 0.19) 34.0 mg (37 %) 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**73**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 91. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 14).

21. 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (85**)**

5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin (**73**) (370 mg, 1.30 mmol) und Chloranil (640 mg, 2.60 mmol) werden in Chloroform (200 ml) gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Verdampfen des Chloroforms im Vakuum wird die Reaktionsmischung auf Kieselgel aufgezogen. Durch SC an Kieselgel (L = 22 cm, D = 4.5 cm) mit Chloroform (R_f = 0.45) werden zuerst Verunreinigungen abgetrennt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine zweite SC an Kieselgel (L = 25 cm, D = 2.5 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) und Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt.

Ausbeute: (R_f = 0.23) 283 mg (73 %) 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**85**) als farblose Kristalle mit Schmp. 120 °C (n-Hexan).

¹H-NMR (300 MHz, -20 °C, CDCl₃): δ = 8.01 (m_c, 2H, H-2', 4-Ph), 7.75 (m_c, 2H, H-2', 1-Ph), 7.50 (m_c, 3H, 1-Ph), 7.42 (m_c, 3H, 4-Ph), 4.30 (d, 1H, ³*J* = 13.2 Hz, H-5), 3.09 (m_c, 1H, H-8), 2.67 (m_c, 1H, H-7), 2.55 (m_c, 1H, H-8), 2.47 (m_c, 1H, H-7), 2.40 (m_c, 1H, H-5).

¹³C-NMR (75 MHz, -20 °C, CDCl₃): δ = 205.41 (C-6); 155.83, 155.59 (C-1/C-8a); 151.84 (C-4), 143.33 (C-5a), 136.24 (C-1', 1-Ph), 135.14 (C-1', 4-Ph); 130.48, 130.30, 128.85, 128.80, 128.71, 127.85 (tertiäre C-Atome); 35.11 (C-7), 26.26 (C-8), 25.70 (C-5).

MS (EI): m/z (%) = 300 (100) [M^+], 248 (19), 229 (21), 215 (12), 197 (45), 169 (23), 141 (39), 117 (31), 105 (20), 77 (43), 66 (10), 51 (20).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 15.

Elementaranalyse (%): ber. für $C_{20}H_{16}N_2O$ (300.36 g/mol): C 79.98, H 5.37, N 9.33;
gef.: C 79.96, H 5.56, N 9.15.

HRMS (EI): ber. für $C_{20}H_{16}N_2O$ [M^+]: 300.1262; gef.: 300.1233.

22. Umsetzung von 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (85) mit Triethyloxoniumtetrafluoroborat

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Innenthermometer und Argongasspülung wird 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**85**) (90.0 mg, 0.30 mmol) in absol. THF (20 ml) gelöst und auf -100 °C gekühlt. Dann wird eine 2 M Lösung von LDA in *n*-Hexan (0.15 ml, 0.30 mmol) langsam zugetropft und die Reaktionslösung 30 min bei -100 °C unter Argon gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung von Triethyloxoniumtetrafluoroborat in Dichlormethan (0.30 ml, 0.30 mmol) wird erst 15 min bei -100 °C, dann 3 h bei 0 °C und abschließend 10 d bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird die Reaktionsmischung auf neutralem Aluminiumoxid ($L = 37$ cm, $D = 1.7$ cm) aufgezogen und mit Cyclohexan/Essigester (4:1) chromatographiert.

Ausbeute: ($R_f = 0.41$) 36.0 mg (40 %) 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**85**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 119 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 21).

23. Umsetzung von 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (85) mit Selendioxid

In einer Mischung aus Dioxan (20 ml) und Wasser (1 ml) werden 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**85**) (40.0 mg, 0.13 mmol) gelöst und mit frisch sublimiertem Selendioxid (18.6 mg, 0.17 mmol) versetzt. Nach 5 stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird 6 h zum Sieden erhitzt. Ein DC zeigt ein komplexes Produktgemisch, aus dem neben Selen keine einheitlichen Substanzen isoliert werden konnten.

24. 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (91)

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Innenthermometer und Argongasspülung wird 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**85**) (283 mg, 0.94 mmol) in absol. THF (30 ml) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann wird eine 2 M Lösung von LDA in *n*-Hexan (0.50 ml, 1.00 mmol) langsam zugetropft und die Reaktionslösung 30 min bei -78 °C unter Argon gerührt. Nach der Zugabe einer Lösung von Phenylselenylbromid (236 mg, 1.00 mmol) in THF (8 ml), wobei die Reaktionslösung nicht wärmer als -72 °C werden sollte, wird 15 min bei -78 °C gerührt. Anschließend lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 75 min unter Argon nach. Die Reaktionsmischung wird in 0.5 M Salzsäure (100 ml) eingerührt und die Mischung mit Diethylether (2 x 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (50 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (2 x 50 ml) geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende Produktgemisch wird durch SC an Kieselgel (L = 26 cm, D = 2.5 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.58$) 94.0 mg (60 %) Diphenyldiselenid. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material^[80].

2. Fraktion: ($R_f = 0.25$) 141 mg (33 %) 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**91**) als beiger Feststoff mit Schmp. 70 °C (Zers.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ -Werte und Zuordnung des Konformerengemisches auf S. 68.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 202.74, 155.30, 154.89, 153.53, 153.26, 151.51, 150.79, 142.10, 141.81, 135.95, 135.80, 135.15, 134.99, 126.33, 125.34$ (quartäre C-Atome); 136.27, 135.58, 130.49, 130.28, 130.22, 129.29, 129.17, 128.84, 128.81, 128.75, 128.70, 128.57, 128.54, 127.91, 127.79 (tertiäre C-Atome); 41.27, 41.03 (C-7); 35.18, 34.96 (C-8); 25.88, 25.79 (C-5).

MS (EI): m/z (%) = 458 (3) [$M^{+}/^{82}\text{Se}$], 456 (16) [$M^{+}/^{80}\text{Se}$], 454 (7) [$M^{+}/^{78}\text{Se}$], 314 (18), 300 (23), 271 (19), 229 (13), 215 (13), 196 (14), 168 (27), 157 (43), 141 (33), 115 (15), 103 (12), 77 (100), 65 (31), 51 (33).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 16.

Elementaranalyse (%): ber. für C₂₆H₂₀N₂OSe (455.42 g/mol): C 68.57, H 4.43, N 6.15;
gef.: C 68.49, H 4.64, N 5.74.

HRMS (EI): ber. für C₂₆H₂₀N₂OSe [M⁺/⁸⁰Se]: 456.0741; gef.: 456.0644.

3. Fraktion: (R_f = 0.18) 108 mg (38 %) 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**85**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 118 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 21).

25. Umsetzung von 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenyl-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin-6(5*H*)-on (91**) mit Wasserstoffperoxid**

7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenyl-cyclopenta[*d*] 1,2-diazepin-6(5*H*)-on (**91**) (37.0 mg, 0.08 mmol) wird in THF (5 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Man gibt Pyridin (25 µl) und 15 %iges Wasserstoffperoxid (0.20 ml) zu und rührt 90 min bei 0 °C. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 24 h nach. Ein DC zeigt ein komplexes Produktgemisch, aus dem keine einheitlichen Substanzen isoliert werden konnten.

26. 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin^[96,98] (19a**)(*)**

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von Benzonitril, in 3 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 23 % (Lit.: 28 %). Zur Oxidation des 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**104a**) zum 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) wird eine Eisen-(III)-chlorid-Lösung verwendet^[98].

27. 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin^[96,98] (19b**)(*)**

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von *p*-Tolunitril, in 3 Stufen nach den gleichen Methoden wie die Synthese von 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**).

28. 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5- tetrazin^[96,97] (19c)(*)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von Trifluoressigsäure, in 4 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 3 % (Lit.: 5 %).

29. 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5- tetrazin^[96,98] (19d)(*)

Die Darstellung erfolgt, ausgehend von Thiocarbohydrazid, in 3 Stufen mit einer Gesamtausbeute von 36 % (Lit.: 27 %).

30. 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan^[93,94] (35)(*)

In einem ausgeheizten 1 l Dreihalskolben mit Innenthermometer und Stickstoffatmosphäre wird eine 2 M Lösung von Natriumcyclopentadienid (60.0 ml, 120 mmol) in absol. Acetonitril (500 ml) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Danach tropft man langsam innerhalb von 18 min Chlorameisensäure-(2-chlorethyl)-ester (6.00 ml, 60.0 mmol) zu. Dabei sollte die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 5 °C ansteigen. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung weggenommen und man lässt innerhalb von 45 min auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch 1 h bei Raumtemperatur unter Stickstoff. Das fein ausgefallene Natriumchlorid wird mit einer Glasfritte (Porengröße 3) über Celite® abgesaugt und mit Acetonitril gewaschen. Nach dem vollständigen Eindampfen der Lösung im Vakuum bleibt das Rohprodukt als rot-braune kristalline Masse zurück, die in *tert*-Butylmethylether (ca. 500ml) mit etwas Aktivkohle aufgekocht wird. Man filtriert von der Aktivkohle heiß ab und dampft am Rotationsverdampfer im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation ein. Die Kristallisation wird durch anschließendes Kühlen vervollständigt. Die Kristalle werden abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.00 g (88 %) 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) als farblose Kristalle mit Schmp. 152 °C (*tert*-Butylmethylether). (Lit.^[93,94]: 86 %, 153-155 °C; Tetrachlorkohlenstoff). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen in der Literatur^[93,94].

31. 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (103a)

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (680 mg, 5.00 mmol) und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) (1.17 g, 5.00 mmol) in absol. Dioxan (10 ml) 16.5 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach wird das Dioxan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch SC an Kieselgel (L = 30 cm, D = 4 cm) aufgetrennt. Zuerst wird mit Cyclohexan/Essigester (2:1) die 1,2,4,5-Tetrazine **19a** und **104a**, dann mit Essigester das Cycloadditionsprodukt **103a** eluiert.

1. Fraktion: 36.0 mg (3 %) 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) als rot-violette Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 26).

2. Fraktion: 232 mg (20 %) 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**104a**) als beiger Feststoff. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 26).

3. Fraktion: 110 mg (4 %) 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**) als beige Kristalle mit Schmp. 230 °C (Zers.) (Diethylether).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (m_c, 4H, -C₆H₅), 7.39 (m_c, 12H, -C₆H₅/Pyridazin-H), 7.16 (m_c, 4H, -C₆H₅), 7.04 (m_c, 2H, -C₆H₅), 4.04 (s, 4H, -CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.28 [(H₂C-O)₂C=CAr₂]; 159.24, 157.18, 138.15, 136.53, 136.27 (quartäre C-Atome); 129.78, 128.95, 128.60, 128.54, 128.12, 127.23, 126.60 (tertiäre C-Atome); 80.50 [(H₂C-O)₂C=CAr₂], 67.04 (-CH₂-).

MS (EI): m/z (%) = 546 (2) [M⁺], 502 (28), 477 (35), 476 (100), 475 (40), 447 (20), 345 (10), 245 (11), 238 (11), 215 (21), 202 (13), 103 (25), 77 (10), 44 (75).

MS (FD): m/z (%) = 548 (10) [M⁺ + 2], 547 (41) [M⁺ + 1], 546 (100) [M⁺], 502 (28), 476 (10).

Elementaranalyse (%): ber. für C₃₆H₂₆N₄O₂ (546.63 g/mol): C 79.10, H 4.79, N 10.25; gef.: C 78.88, H 4.64, N 10.44.

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 17.

Röntgenstruktur: s. Anhang 2, Struktur Nr. 3 und Abb. 14 S. 80.

32. 2-[Bis(3,6-di(4-tolyl)-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (103b)

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (340 mg, 2.50 mmol) und 3,6-Di-(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**) (655 mg, 2.50 mmol) in absol. Dioxan (10 ml) 11 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach werden absol. Dioxan (40 ml) und Braunstein (2.16 g, 24.8 mmol) zugesetzt. Nach 29 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag mit einer Fritte (Porengröße 4) abfiltriert und dieser mit Methanol (100 ml) gewaschen. Die orange-rote Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Aluminiumoxid (L = 30 cm, D = 2.5 cm) chromatographiert. Zuerst wird mit Chloroform das 1,2,4,5-Tetrazin **19b**, dann mit Essigester das Cycloadditionsprodukt **103b** eluiert.

1. Fraktion: 73 mg (11 %) 3,6-Di-(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**) als rot-violette Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 27).

2. Fraktion: 267 mg (18 %) 2-[Bis(3,6-di(4-tolyl)-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103b**) als beige Kristalle mit Schmp. 275 °C (Zers.) (Diethylether).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.74 (d, 4H, 3J = 8.2 Hz, -C₆H₄-CH₃), 7.39 (m, 6H, -C₆H₄-CH₃/Pyridazin-H), 7.10 (d, 4H, 3J = 8.0 Hz, -C₆H₄-CH₃), 6.89 (d, 4H, 3J = 7.9 Hz, -C₆H₄-CH₃), 4.23 (s, 4H, -CH₂-), 2.36 (s, 6H, -CH₃), 1.91 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 160.31 [(H₂C-O)₂C=CAr₂]; 159.06, 156.69, 139.68, 138.44, 136.09, 135.21, 133.74 (quartäre C-Atome); 129.60, 128.77, 128.54, 126.93, 126.67 (tertiäre C-Atome); 81.00 [(H₂C-O)₂C=CAr₂], 67.12 (-CH₂-); 21.49, 21.07 (-CH₃).

MS (EI): m/z (%) = 602 (24) [M⁺], 558 (26), 533 (57), 532 (100), 531 (22), 503 (15), 387 (11), 266 (13), 229 (15), 117 (33), 90 (13).

MS (FD): m/z (%) = 603 (45) [M⁺ + 1], 602 (100) [M⁺], 532 (7).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 18.

Elementaranalyse (%): ber. für C₄₀H₃₄N₄O₂ (602.74 g/mol): C 79.71, H 5.69, N 9.30; gef.: C 79.88, H 5.82, N 9.05.

33. *Umsetzung von 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-terazin (19b) mit 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (35) bei Raumtemperatur*

In einem ausgeheizten Rundkolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (680 mg, 5.00 mmol) und 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**) (1.31 g, 5.00 mmol) in absol. Benzol (120 ml) 11 d unter Stickstoff im Dunkeln gerührt. Danach wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Kieselgel (L = 22 cm, D = 4.5 cm) mit Chloroform/Essigester (1:1) chromatographiert.

Ausbeute: ($R_f = 0.70$) 1.29 g (98 %) 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**) als rot-violette Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 27).

34. *Cycloaddition von 35 mit 19a unter Zugabe von Braunstein*

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (680 mg, 5.00 mmol) und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) (1.17g, 5.00 mmol) mit Braunstein (870 mg, 10.0 mmol) in absol. Dioxan (20 ml) 19 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach wird das Dioxan im Vakuum verdampft und der Rückstand an Aluminiumoxid (L = 25 cm, D = 5.5 cm) mit *tert*-Butylmethylether/Essigester (1:1) chromatographiert.

1. Fraktion: ($R_f = 0.65$) 240 mg (20 %) 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) als rot-violette Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 26).

2. Fraktion: ($R_f = 0.40$) 540 mg (20 %) 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**) als beige Kristalle mit Schmp. 228-230 °C (Zers.). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 31).

35. Cycloaddition von 35 mit 19a unter Zugabe von Quecksilber-(II)-oxid

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (680 mg, 5.00 mmol) und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) (1.17 g, 5.00 mmol) mit Quecksilber-(II)-oxid (1.08 g, 5.00 mmol) in absol. Dioxan (20 ml) 18 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach wird das Dioxan im Vakuum verdampft und der Rückstand an Kieselgel (L = 43 cm, D = 5 cm) mit *tert*-Butylmethylether aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.56$) 200 mg (17 %) 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**104a**) als beige Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 26).

2. Fraktion: ($R_f = 0.16$) 300 mg Produktgemisch, das durch SC an Kieselgel (L = 24 cm, D = 5.5 cm) mit *tert*-Butylmethylether/Essigester (2:1) gereinigt wird.

Ausbeute: ($R_f = 0.34$) 180 mg (7 %) 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**) als beige Kristalle mit Schmp. 230 °C (Zers.). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 31).

36. Cycloaddition von 35 mit der doppelten Molmenge an 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (19a)

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (1.00 g, 7.27 mmol) und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) (3.40 g, 14.5 mmol) in absol. Dioxan (40 ml) 69 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach wird das Dioxan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel (L = 52 cm, D = 5.5 cm) mit Essigester aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.68$) 700 mg (20 %) 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**104a**) als beige Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 26).

2. Fraktion: ($R_f = 0.54$) 800 mg Produktgemisch, das durch SC an Kieselgel ($L = 42$ cm, $D = 5.2$ cm) mit *tert*-Butylmethylether/Essigester (1:1) gereinigt wird.

Ausbeute: 660 mg (17 %) 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**) als beige Kristalle mit Schmp. 229-230 °C (Zers.). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 31).

**37. Cycloaddition von 35 mit der doppelten Molmenge an
3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**)**

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienylden-1,3-dioxolan (**35**) (340 mg, 2.50 mmol) und 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**) (1.31 g, 5.00 mmol) in absol. Dioxan (10 ml) 13 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach werden absol. Dioxan (40 ml) und Braunstein (3.30 g, 38.0 mmol) zugesetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag mit einer Fritte (Porengröße 4) abfiltriert und diesen mit Methanol (100 ml) gewaschen. Die orange-rote Lösung wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand an Kieselgel ($L = 25$ cm, $D = 4.5$ cm) chromatographiert. Zuerst wird mit Dichlormethan das 1,2,4,5-Tetrazin **19b**, dann mit Dichlormethan/Methanol (10:1) das Reaktionsprodukt **103b** eluiert.

1. Fraktion: 669 mg (51 %) 3,6-Di(4-tolyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19b**) als rot-violette Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 27).

2. Fraktion: 250 mg (17 %) 2-[Bis(3,6-di(4-tolyl)-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103b**) als beige Kristalle mit Schmp. 230 °C (Zers.). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 32).

**38. 3,6-Diphenylpyridazin-4-yl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (108) und
2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (109)**

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (681 mg, 5.00 mmol) und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**19a**) (2.34 g, 10.0 mmol) in absol. Dioxan (20 ml) 63 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach wird das Dioxan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel (L = 45 cm, D = 5 cm) mit Essigester aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.72$) 600 mg (25 %) 1,4-Dihydro-3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazin (**104a**) als beige Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 26).

2. Fraktion: ($R_f = 0.63$) 1.10 g Produktgemisch, das durch SC an Kieselgel (L = 43 cm, D = 5 cm) mit *tert*-Butylmethylether aufgetrennt wird.

2.1. Fraktion: ($R_f = 0.36$) 200 mg (7 %) 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**109**) als farblose Kristalle mit Schmp. 174 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.97$ (m_c, 4H, -C₆H₅), 7.62 (s, 2H, H-6'), 7.33 (m_c, 12H, -C₆H₅), 7.02 (m_c, 4H, -C₆H₅), 5.42 (s, 1H, H-2), 4.12 (m_c, 2H, -CH₂-), 3.57 (m_c, 2H, -CH₂-), 2.37 (bs, 1H, -OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.84$ (C-1); 160.29, 158.28, 135.60, 135.51, 134.89 (quartäre C-Atome); 130.60, 129.49, 129.27, 128.92, 128.86, 127.31, 123.77 (tertiäre C-Atome); 67.79, 60.48 (-CH₂-); 49.99 (C-2).

MS (EI): m/z (%) = 565 (36) [$\text{M}^+ + 1$], 564 (83) [M^+], 477 (33), 476 (100), 475 (61), 447 (25), 345 (11), 215 (16), 88 (24).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 19.

Elementaranalyse (%): ber. für C₃₆H₂₈N₄O₃ (564.64 g/mol): C 76.60, H 4.96, N 9.93; gef.: C 76.32, H 5.14, N 9.76.

2.2. Fraktion: ($R_f = 0.19$) 160 mg (6 %) 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**) als beige Kristalle mit Schmp. 228 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 31).

3. Fraktion: ($R_f = 0.51$) 400 mg Produktgemisch, das durch SC an Kieselgel (L = 43 cm, D = 5 cm) mit *tert*-Butylmethylether aufgetrennt wird.

3.1. Fraktion: ($R_f = 0.29$) 100 mg (6 %) 3,6-Diphenylpyridazin-4-yl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**108**) als beige Kristalle mit Schmp. 107-108 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.97$ (m, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.79 (s, 1H, H-6'), 7.38 (m, 8H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 4.03 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.62 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}-2$), OH-Proton nicht sichtbar.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.02$ (C-1); 160.54, 158.03, 136.16, 135.82, 133.09 (quartäre C-Atome); 130.26, 129.35, 129.29, 129.13, 128.72, 127.28, 126.25 (tertiäre C-Atome); 67.08, 60.44 ($-\text{CH}_2-$); 37.87 (C-2).

MS (EI): m/z (%) = 334 (58) [M^+], 291 (25), 289 (47), 273 (22), 245 (75), 215 (68), 202 (44), 189 (13), 178 (10), 142 (17), 115 (100), 102 (50), 89 (29), 77 (49), 63 (24), 45 (84).

IR (KBr): siehe Anhang 1, Spektrum Nr. 20.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ (334.38 g/mol): C 71.86, H 5.39, N 8.38; gef.: C 71.92, H 5.50, N 8.21.

3.2. Fraktion: ($R_f = 0.19$) 114 mg (4 %) 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**) als beige Kristalle mit Schmp. 228-230 (Zers.). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 31).

39. 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-chlorethyl)-ester (110)

2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**) (100 mg, 0.18 mmol) wird in Chloroform (30 ml) gelöst und mit 1 N Salzsäure (20 ml) versetzt. Das Zweiphasengemisch wird 18 h bei Raumtemperatur kräftig durchmischt, dann 9 h zum Sieden erhitzt, und anschließend erneut 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und wässrige Phase mit Chloroform (2 x 20 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird durch SC an Kieselgel (L = 22 cm, D = 2.5 cm) mit *tert*-Butylmethylether gereinigt.

Ausbeute: ($R_f = 0.54$) 55.0 mg (54 %) 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-chlorethyl)-ester (**110**) als farblose Kristalle mit Schmp. 166-167 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.00$ (m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.61 (s, 2H, H-6'), 7.38 (m, 12H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 7.09 (m, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_5$), 5.53 (s, 1H, H-2), 4.22 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.46 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.42$ (C-1); 160.36, 158.27, 135.63, 135.56, 134.41 (quartäre C-Atome); 130.64, 129.54, 129.31, 128.94, 127.30, 123.46 (tertiäre C-Atome); 65.83, 41.15 ($-\text{CH}_2-$); 49.70 (C-2).

MS (EI): m/z (%) = 585 (15) [$\text{M}^+ + 1/^{37}\text{Cl}$], 584 (10) [$\text{M}^+/^{37}\text{Cl}$], 583 (50) [$\text{M}^+ + 1/^{35}\text{Cl}$], 478 (33), 477 (100), 476 (65), 447 (36), 371 (19), 345 (34), 315 (15), 239 (28), 215 (75), 202 (53), 184(14), 139 (15), 102(68).

MS (FD): m/z (%) = 585 (10) [$\text{M}^+ + 1/^{37}\text{Cl}$], 584 (42) [$\text{M}^+/^{37}\text{Cl}$], 583 (27) [$\text{M}^+ + 1/^{35}\text{Cl}$], 582 (100) [$\text{M}^+/^{35}\text{Cl}$], 546 (11).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 21.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$ (583.09 g/mol): C 74.16, H 4.67, N 9.61; gef.: C 73.92, H 4.62, N 9.64.

40. 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (109)

2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-chlorethyl)-ester (**110**) (134 mg, 0.23 mmol) wird in THF (50 ml) gelöst, mit 2 N Natronlauge (5 ml) versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach neutralisiert man das Reaktionsgemisch mit 2 N Salzsäure und konzentriert die Lösung im Vakuum auf ca. 10 ml. Man setzt Wasser (30 ml) und Chloroform (50 ml) zu, trennt die Phasen, und extrahiert die wässrige Phase mit Chloroform (2 x 50 ml). Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Produktgemisch wird durch SC an Kieselgel (L = 18 cm, D = 3 cm) mit *tert*-Butylmethylether aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.53$) 102 mg (76 %) 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-chlorethyl)-ester (**110**) als farblose Kristalle mit Schmp. 166 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 39).

2. Fraktion: ($R_f = 0.38$) 26.0 mg (20 %) 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**109**) als farblose Kristalle mit Schmp. 173-174 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 38).

41. *cis*-1,4-Bis(trifluormethyl)-4a,7a-dihydro-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5H-cyclopenta[d]pyridazin (111)

In einem ausgeheizten mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben wird 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (408 mg, 3.00 mmol) in absol. Dioxan (15 ml) gelöst. Man tropft bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min eine Lösung von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19c**) (654 mg, 3.00 mmol) in absol. Dioxan (10 ml) zu und rührt unter Stickstoff 1 h bei Raumtemperatur. Nach dem Verdampfen des Dioxans im Vakuum bleibt ein hellbraunes zähflüssiges Öl zurück, das ohne weiteres Reinigen für Folgereaktionen eingesetzt wird.

Ausbeute: 960 mg (98 %) *cis*-1,4-Bis(trifluormethyl)-4a,7a-dihydro-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**111**).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.42, 5.28, 4.25, 2.51, 2.35 (Zuordnung s. S. 87).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 155.58, 156.27, 152.97, 133.52, 120.30, 120.14, 117.48, 85.22, 66.94, 66.65, 39.30, 34.41 (Zuordnung s. S. 87).

MS (EI): m/z (%) = 326 (24) [M⁺], 324 (10), 280 (10), 162 (12), 136 (100), 118 (10), 92 (50), 88 (55), 69 (10), 58 (36), 43 (37).

42. 1,4-Bis(trifluormethyl)-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**112**)

In einem ausgeheizten mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben wird 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (272 mg, 2.00 mmol) in absol. Dioxan (10 ml) gelöst. Man tropft bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min eine Lösung von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19c**) (436 mg, 2.00 mmol) in absol. Dioxan (10 ml) zu und rührt unter Stickstoff noch 50 min bei Raumtemperatur. Danach wird eine Lösung von DDQ (908 mg, 4.00 mmol) in absol. Dioxan (25 ml) zugetropft und 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff (Hydrochinon) wird abgesaugt und mit Dioxan gewaschen. Das nach dem Verdampfen des Dioxans im Vakuum zurückbleibende Rohprodukt wird in Chloroform (200 ml) aufgenommen und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung (2 x 100 ml) sowie gesättigter Natriumchlorid-Lösung (200 ml) geschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vollständig eingedampft. Der Rückstand wird durch SC an Kieselgel (L = 26 cm, D = 4.5 cm) mit Essigester und durch Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

Ausbeute: 170 mg (26 %) 1,4-Bis(trifluormethyl)-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**112**) als farblose Kristalle mit Schmp. 160 °C (Zers.) (Diethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 7.80 (m_c , 1H, =CH-), 6.90 (m_c , 1H, =CH-), 5.28 (bs, 4H, -CH₂-).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_6]$ -Aceton): δ = 171.47 (=C(O-CH₂-)₂); 145.19 (q, 2J = 33.2 Hz, C-CF₃), 144.47 (q, 2J = 34.0 Hz, C-CF₃); 137.32, 111.91 (C-6/C-7); 134.41, 126.28 (C-4a/C-7a); 124.00 (q, 1J = 274.0 Hz, -CF₃), 123.48 (q, 1J = 274.0 Hz, -CF₃); 90.95 (C-5); 72.93, 70.91 (-CH₂-).

MS (EI): m/z (%) = 325 (14) [$M^+ + 1$], 324 (100) [M^+], 305 (9), 280 (81), 252 (14), 224 (40), 205 (33), 174 (18), 155 (12), 105 (10).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 22.

Elementaranalyse (%): ber. für C₁₂H₆N₂O₂F₆ (324.18 g/mol): C 44.44, H 1.85, N 8.64; gef.: C 44.15, H 1.79, N 8.53.

43. 5,8-Bis(trifluormethyl)-6,7-diaza-tricyclo[6.1.0.0^{4,9}]nona-2,5-dien-3-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**113**)

In einem ausgeheizten mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben wird 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (408 mg, 3.00 mmol) in absol. Dioxan (15 ml) gelöst. Man tropft bei Raumtemperatur innerhalb von 15 min eine Lösung von 3,6-Bis(trifluormethyl)-1,2,4,5-tetrazin (**19c**) (654 mg, 3.00 mmol) in absol. Dioxan (10 ml) zu und rührt unter Stickstoff 1 h bei Raumtemperatur. Nach dem Verdampfen des Dioxans im Vakuum bleibt ein hellbraunes zähflüssiges Öl zurück, welches ohne weiteres Aufreinigen in Chloroform (50 ml) gelöst wird. Nach dem Zusatz von Wasser (1 ml) und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure rührt man bei Raumtemperatur 1 h intensiv. Die Reaktionsmischung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird durch SC an Kieselgel (L = 24 cm, D = 3.5 cm) mit Essigester/Cyclohexan (2:1) und Umkristallisieren aus n-Hexan gereinigt.

Ausbeute: (R_f = 0.39) 800 mg (77 %) 5,8-Bis(trifluormethyl)-6,7-diaza-tricyclo[6.1.0.0^{4,9}]nona-2,5-dien-3-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**113**) als farblose Kristalle mit Schmp. 84-85 °C (n-Hexan).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.15, 6.95, 4.53, 4.20, 3.80, 2.64, 2.47, 2.15 (Zuordnung s. S. 89).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 162.76, 142.78, 135.03, 131.42, 123.20, 120.70, 66.68, 60.85, 49.83, 38.25, 28.20, 23.16 (Zuordnung s. S. 90).

MS (EI): m/z (%) = 344 (31) [M⁺], 283 (57), 282 (67), 281 (33), 280 (34), 255 (92), 254 (100), 235 (47), 213 (79), 187 (64), 173 (43), 145 (32), 118 (40), 92 (74), 69 (31), 65 (38).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 23.

Elementaranalyse (%): ber. für C₁₂H₁₀N₂O₃F₆ (344.21 g/mol): C 41.87, H 2.93, N 8.14; gef.: C 41.72, H 2.82, N 8.11.

44. *Synthese von 1,4-Bis(methylthio)-3(2)H-cyclopenta[d]pyridazin-5-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (116)*

In einem ausgeheizten Dreihalskolben werden 2-Cyclopentadienyliden-1,3-dioxolan (**35**) (1.36 g, 10.0 mmol) und 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (**19d**) (1.74 g, 10.0 mmol) in absol. Dioxan (40 ml) 24 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Danach wird das Dioxan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch SC an Kieselgel (L = 30 cm, D = 5.5 cm) mit Essigester/Cyclohexan (2:1) aufgetrennt.

1. Fraktion: (R_f = 0.66) 850 mg (49 %) 3,6-Bis(methylthio)-1,2,4,5-tetrazin (**19d**) als rot-violette Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 29).

2. Fraktion: (R_f = 0.55) 400 mg (23 %) 3,6-Bis(methylthio)-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (**115**) als beige Kristalle. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 29).

3. Fraktion: (R_f = 0.16) 180 mg (6 %) 1,4-Bis(methylthio)-3(2)H-cyclopenta[d]pyridazin-5-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**116**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 145 °C (Zers.).

¹H-NMR (300 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 12.60 (bs, 1H, **NH**), 7.65 (d, 1H, 3J = 4.1 Hz, =**CH**-), 6.59 (d, 1H, 3J = 4.1 Hz, =**CH**-), 4.30 (m_c, 2H, -**CH**₂-), 3.86 (m_c, 2H, -**CH**₂-), 2.94 (bs, 1H, **OH**), 2.75 (s, 3H, -**SCH**₃), 2.69 (s, 3H, -**SCH**₃).

¹³C-NMR (75 MHz, [D₆]-Aceton): δ = 165.23 (**C=O**); 151.06, 148.09, 143.54, 123.73, 112.83 (quartäre C-Atome); 133.87, 106.32 (=CH-); 65.99, 61.27 (-CH₂-); 14.38, 12.87 (-SCH₃).

MS (EI): m/z (%) = 300 (8) [$M^+ / ^{34}\text{S}, ^{32}\text{S}$], 298 (82) [$M^+ / ^{32}\text{S}, ^{32}\text{S}$], 254 (26), 237 (100), 225 (11), 210 (38), 189 (60), 143 (87).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 24.

Elementaranalyse (%): ber. für C₁₂H₁₄N₂O₃S₂ (298.39 g/mol): C 48.32, H 4.70, N 9.40; gef.: C 48.40, H 4.38, N 9.12.

HRMS (EI): ber. für C₁₂H₁₄N₂O₃S₂ [$M^+ / ^{32}\text{S}, ^{32}\text{S}$]: 298.0446; gef.: 298.0449.

45. 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanone^[101] (130) und 2,5-Bis-(3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanone^[105] (135)(*)

In einem 250 ml Rundkolben werden 3-Dimethylaminopropiophenon^[104] (**134a**) (43.8 g, 247 mmol) und frisch destilliertes Cyclopentanone (**125a**) (62.3 g, 741 mmol) mit einem auf 160 °C vorgeheizten Ölbad 30 min zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung gelb färbt und Dimethylamin entweicht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether (400 ml) aufgenommen. Das dabei ausfallende kristalline 2,5-Bis(3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanone (**135**) wird abfiltriert und mit etwas Diethylether gewaschen. Die vereinigten Diethyletherphasen werden mit 2 N Salzsäure (3×100 ml) geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether sowie das überschüssige Cyclopentanone werden bei vermindertem Druck abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden gelben öligen Rohprodukt wird **130** durch Destillation im Hochvakuum abgetrennt. Der Destillationsrückstand wird in wenig Dichlormethan in der Wärme gelöst und mit Diethylether solange versetzt, bis die Kristallisation von weiterem 2,5-Bis(3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanone (**135**) einsetzt.

1. Fraktion: 11.53 g (27 %) 2,5-Bis(3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**135**) als farblose Kristalle mit Schmp. 114 °C (Diethylether). (Lit.^[105]: 113-115 °C). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[105].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (m_c, 4H, -C₆H₅), 7.55 (m_c, 2H, -C₆H₅), 7.46 (m_c, 4H, -C₆H₅), 3.12 (t, 4H, ³J = 7.0 Hz, H-2'), 2.15 (m_c, 6H), 1.82 (m_c, 2H), 1.47 (m_c, 2H) (>CH-/CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 221.52 (C-1), 199.82 (C-3'), 136.78 (quartäres C-Atom); 133.06, 128.60, 128.06 (tertiäre C-Atome); 48.46 (C-2); 36.06, 27.83, 24.67 (-CH₂-).

MS (FD): m/z (%) = 348 (100) [M⁺].

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 25.

Elementaranalyse (%): ber. für C₂₃H₂₄O₃ (348.44 g/mol): C 79.28, H 6.94; gef.: C 79.20, H 7.00.

2. Fraktion: 27.8 g (52 %) 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) als farblosen Feststoff mit Schmp. 38-39 °C und Sdp. 141 °C (0.25 Torr). (Lit.^[101]: Schmp. 40 °C). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[101].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.91 (m_c, 2H, -C₆H₅), 7.50 (m_c, 1H, -C₆H₅), 7.40 (m_c, 2H, -C₆H₅), 3.08 (m_c, 2H), 2.20 (m_c, 6H), 1.81 (m_c, 2H), 1.57 (m_c, 1H) (>CH-/CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 221.20, 200.07, 136.87 (quartäre C-Atome); 133.11, 128.66, 128.12 (tertiäre C-Atome); 48.26 (C-2); 38.17, 36.24, 29.95, 24.30, 20.73 (-CH₂-).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 26.

46. 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon^[105] (**131**)(*)

In einem 250 ml Rundkolben werden 2-Dimethylaminoethyl-4-methoxyphenylketon^[104] (**134b**) (44.5 g, 215 mmol) und frisch destilliertes Cyclopentanon (**125a**) (54.3 g, 646 mmol) mit einem auf 160 °C vorgeheizten Ölbad 30 min zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung gelb färbt und Dimethylamin entweicht.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether (400 ml) aufgenommen, mit 2 N Salzsäure (3×100 ml) geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether sowie das überschüssige Cyclopentanon werden bei vermindertem Druck abdestilliert und das zurückbleibende gelbe, ölige Rohprodukt durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Anschließend kristallisiert man das Produkt mit Ethanol um.

Ausbeute: 33.3 g (63 %) 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) als farblose Kristalle mit Schmp. 77-78 °C (Ethanol) und Spd. 210 °C ($6.6 \cdot 10^{-3}$ mbar). (Lit.^[105]: Schmp. 78-79 °C, Ethanol). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[105].

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.94 (m_c, 2H, -C₆H₄-OCH₃), 6.92 (m_c, 2H, -C₆H₄-OCH₃), 3.85 (s, 3H, -OCH₃); 3.04 (m_c, 2H), 2.25 (m_c, 2H), 2.08 (m_c, 4H), 1.79 (m_c, 2H), 1.57 (m_c, 1H) (>CH/-CH₂-).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 220.49 (C-1), 198.21 (C-3'), 163.33, 129.91 (quartäre C-Atome); 130.18, 113.60 (tertiäre C-Atome); 55.29 (-OCH₃), 48.09 (C-2); 37.91, 35.68, 29.74, 24.43, 20.48 (-CH₂-).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 27.

47. 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon^[101,105] (**132**)(*)

In einem 250 ml Rundkolben werden 3-Dimethylaminopropiophenon^[104] (**134a**) (35.8 g, 200 mmol) und frisch destilliertes Cyclohexanon (**125b**) (50.0 g, 0.50 mol) mit einem auf 190 °C vorgeheizten Ölbad 30 min zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung gelb färbt und Dimethylamin entweicht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether (350 ml) aufgenommen, mit 2 N Salzsäure (3×150 ml) geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether sowie das überschüssige Cyclohexanon werden bei vermindertem Druck abdestilliert und das zurückbleibende gelbe, ölige Rohprodukt durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

Ausbeute: 36.6 g (80 %) 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**132**) als farbloser Feststoff mit Schmp. 52-53 °C und Sdp. 230 °C (2.2 mbar). (Lit.^[105]: 53 °C). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[101,105].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (m_c, 2H, -C₆H₅), 7.46 (m_c, 1H, -C₆H₅), 7.36 (m_c, 2H, -C₆H₅); 2.97 (m_c, 2H), 2.16 (m_c, 6H), 1.67 (m_c, 4H), 1.37 (m_c, 1H) (>CH-/CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 213.35 (C-1), 200.38 (C-3'); 136.89 (quartäres C-Atom); 133.08, 128.75, 128.18 (tertiäre C-Atome); 50.06 (C-2); 42.37, 36.42, 34.72, 28.25, 25.19, 24.59 (-CH₂-).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 28.

48. 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon^[105] (**133**)(*)

In einem 250 ml Rundkolben werden 3-Dimethylaminopropiophenon^[104] (**134a**) (36.0 g, 0.20 mol) und frisch destilliertes Cycloheptanon (**125c**) (58.0 g, 0.50 mol) mit einem auf 195 °C vorgeheizten Ölbad 1 h zum Sieden erhitzt, wobei sich die Reaktionsmischung gelbbraun färbt und Dimethylamin entweicht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether (350 ml) aufgenommen, mit 2 N Salzsäure (3×150 ml) geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether sowie das überschüssige Cycloheptanon werden bei vermindertem Druck abdestilliert und das zurückbleibende gelbe, ölige Rohprodukt durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

Ausbeute: 9.30 g (19 %) 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (**133**) als farbloses zähflüssiges Öl mit Sdp. 170 °C (0.4 mbar). (Lit.^[105]: Schmp. 27 °C, Petroleum). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[105].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.95 (m_c, 2H, -C₆H₅), 7.54 (m_c, 1H, -C₆H₅), 7.44 (m_c, 2H, -C₆H₅); 2.97 (m_c, 2H), 2.62 (m_c, 1H), 2.47 (m_c, 2H), 2.07 (m_c, 1H), 1.85 (m_c, 5H), 1.61 (m_c, 1H), 1.35 (m_c, 3H) (>CH-/CH₂-).

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 215.94 (C-1), 200.07 (C-3'), 136.89 (quartäres C-Atom); 133.08, 128.64, 128.14 (tertiäre C-Atome); 51.44 (C-2); 42.96, 36.30, 32.02, 29.47, 28.68, 26.91, 24.41 ($-\text{CH}_2-$).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 29.

49. 6,14-Diphenyl-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (137)

Zu einer Lösung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) (4.45 g, 20.6 mmol) in Isopropanol (150 ml) gibt man Hydrazin-Hydrat (1.00 ml, 20.6 mmol) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure. Die Reaktionsmischung wird 5 h zum Sieden erhitzt und dann auf 0 °C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und die Lösung bis zur weiteren Kristallisation eingeeengt. Dies wird solange wiederholt, bis keine Kristallisation mehr eintritt. Die Kristallfraktionen werden vereinigt und aus Essigester umkristallisiert. Die Mutterlauge wird im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand durch SC (L = 51 cm, D = 5.5 cm) an Kieselgel mit Essigester/Cyclohexan (1:1) gereinigt.

Ausbeute: 1.80 g (41 %) 6,14-Diphenyl-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (**137**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 198 °C (Essigester).

^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_5]$ -Pyridin): δ -Werte und Zuordnung des Isomerengemisches auf S. 108.

^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_5]$ -Pyridin): δ -Werte und Zuordnung des Gemisches auf S. 109.

MS (EI): m/z (%) = 426 (30) [$\text{M}^+ + 2$], 425 (16) [$\text{M}^+ + 1$], 424 (78) [M^+], 395 (12), 327 (12), 320 (18), 306 (41), 226 (24), 225 (74), 220 (18), 213 (63), 212 (54), 211 (79), 199 (34), 198 (82), 197 (44), 196 (100), 184 (11), 169 (13), 158 (23), 132 (21), 130 (32), 117 (16), 104 (38), 103 (22), 91 (13), 77 (49), 65 (18).

MS (FD): m/z (%) = 425 (100) [$\text{M}^+ + 1$].

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 30.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4$ (424.59 g/mol): C 79.21, H 7.60, N 13.20; gef.: C 79.21, H 7.62, N 13.17.

Röntgenstruktur: s. Anhang 2, Struktur Nr. 4 und Abb. 17 S. 106.

50. 6,14-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[a,h]cyclotetradecen (139)

Zu einer Lösung von 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) (2.14 g, 8.68 mmol) in Ethanol (20 ml) gibt man Hydrazin-Hydrat (1.00 ml, 20.6 mmol) und Essigsäure (0.5 ml). Die Reaktionsmischung wird 5 h zum Sieden erhitzt und dann auf 0 °C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und die Lösung bis zur weiteren Kristallisation eingengt. Dies wird solange wiederholt, bis keine Kristallisation mehr eintritt. Die Kristallfraktionen werden vereinigt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.57 g (75 %) 6,14-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[a,h]cyclotetradecen (**139**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 189 °C (Ethanol).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.84 (m_c, 4H+4H, H-2', -C₆H₄-OCH₃), 6.93 (m_c, 4H+4H, H-3', -C₆H₄-OCH₃), 3.84 (bs, 8H+6H, -OCH₃/H-7), 3.22 (dt, 2H, ²J = 12.3 Hz, ³J = 12.3 Hz, ³J = 4.4 Hz, H-7), 2.87 (dt, 2H, ²J = 12.3 Hz, ³J = 12.3 Hz, ³J = 5.3 Hz, H-7), 2.74 (dt, 2H, ²J = 12.1 Hz, ³J = 12.1 Hz, ³J = 5.2 Hz, H-7), 2.63 (m_c, 4H+4H, H-8a/-CH₂-), 2.15 (m_c, 2H+2H), 1.98 (m_c, 2H+2H), 1.82 (m_c, 8H+6H), 1.68 (m_c, 2H), 1.60 (m_c, 2H), 1.42 (m_c, 2H) (-CH₂-).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 172.83, 172.73 (C-3a); 160.67 (C-OCH₃), 160.16 (C-6); 130.02, 129.94 (C-1'), 128.08 (C-2'), 113.69 (C-3'), 55.23 (-OCH₃); 43.69, 43.53 (C-8a); 32.26, 31.20, 31.03, 29.68, 29.36, 27.32, 25.72, 22.84, 22.78, 22.70 (-CH₂-).

MS (EI): m/z (%) = 484 (58) [M⁺], 256 (23), 243 (29), 242 (15), 241 (36), 229 (27), 228 (100), 227 (41), 226 (66), 208 (16), 160 (52), 147 (26), 134 (49), 133 (41), 91 (14), 79 (23), 67 (14).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 31.

Elementaranalyse (%): ber. für C₃₀H₃₆N₄O₂ (484.64 g/mol): C 74.35, H 7.49, N 11.56; gef.: C 74.33, H 7.59, N 11.65.

51. 7,16-Diphenyl-1,2,3,4,8,9,9a,10,11,12,13,17,18,18a-tetradecahydro-5,6,14,15-tetraaza-dibenzo[*a,h*]cyclotetradecen (140)

Zu einer Lösung von 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**132**) (4.60 g, 20.0 mmol) in Isopropanol (150 ml) gibt man Hydrazin-Hydrat (1.00 ml, 20.6 mmol) und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure. Die Reaktionsmischung wird 5 h zum Sieden erhitzt und dann auf 0 °C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und die Lösung bis zur weiteren Kristallisation eingengt. Dies wird solange wiederholt, bis keine Kristallisation mehr eintritt. Die Kristallfraktionen werden vereinigt und aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 4.10 g (91 %) 7,16-Diphenyl-1,2,3,4,8,9,9a,10,11,12,13,17,18,18a-tetradecahydro-5,6,14,15-tetraaza-dibenzo[*a,h*]cyclotetradecen (**140**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 202-204 °C (Essigester).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.88 (m, 4H+4H, -C₆H₅), 7.40 (m, 6H+6H, -C₆H₅); 3.35-2.95 (m, 12H), 2.35-1.35 (m, 40H) (>CH-/CH₂-).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 166.15, 165.40, 161.92, 160.94 (C-4a/C-7); 137.36, 137.30 (C-1'); 129.43, 129.33, 128.50, 126.94, 126.86 (tertiäre C-Atome); 44.20, 43.57 (C-9a); 36.47, 35.15, 29.65, 29.55, 29.44, 28.65, 27.72, 26.98, 26.75, 26.67, 25.96, 25.29 (-CH₂-).

MS (EI): m/z (%) = 452 (31) [M⁺], 334 (11), 239 (19), 227 (36), 226 (23), 225 (36), 213 (30), 212 (100), 211 (31), 210 (61), 158 (12), 132 (26), 130 (41), 117 (32), 104 (68), 103 (30), 91 (30), 77 (80), 67 (40), 55 (33).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 32.

Elementaranalyse (%): ber. für C₃₀H₃₆N₂ (452.64 g/mol): C 79.61, H 8.01, N 12.38; gef.: C 79.58, H 8.11, N 12.33.

52. 4,5,5a,6,7,8-Hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[c]1,2-diazepin-5a-hydroperoxid (141)

In einem 2-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer wird 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) (7.60 g, 35.1 mmol) in Methanol (1 l) gelöst und Eisessig (45.5 ml, 795 mmol) zugegeben. Man fügt Hydrazin-Hydrat (8.50 ml, 175 mmol) in einer Portion zu, rührt erst 1 h bei Raumtemperatur und erhitzt dann 1 h zum Sieden. Danach wird in die noch heiße Reaktionsmischung eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat (67.0 g, 798 mmol) in Wasser (500 ml) innerhalb von 1 h langsam unter Rühren zugetropft. Das neutralisierte Reaktionsgemisch wird im Vakuum am Rotationsverdampfer eingeengt (auf ca. 700 ml) und mit Chloroform (3 x 200 ml) extrahiert. Man trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und verdampft sie im Vakuum. Das zurückbleibende Produktgemisch wird durch SC an Kieselgel (L = 37 cm, D = 4 cm) mit Cyclohexan/Essigester (1:1) aufgetrennt.

1. Fraktion: ($R_f = 0.68$) 660 mg (9 %) 6,14-Diphenyl-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (**137**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 197 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 49).

2. Fraktion: ($R_f = 0.30$) 1.83 g (21 %) 4,5,5a,6,7,8-Hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[c]1,2-diazepin-5a-hydroperoxid (**141**) als farblose Kristalle mit Schmp. 200 °C (Zers.) (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 11.25$ (s, 1H, -OOH), 7.76 (m_c , 2H, H-2', -C₆H₅), 7.42 (m_c , 3H, H-3'/H-4', -C₆H₅), 2.56 (m_c , 3H, H-4/H-5), 2.40 (m_c , 3H, H-4/H-8), 2.25 (m_c , 1H, H-6), 1.87 (m_c , 1H, H-7), 1.60 (m_c , 1H, H-7), 1.52 (m_c , 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO): $\delta = 165.71$ (C-8a), 156.81 (C-3), 137.35 (C-1'), 129.20 (C-4'), 128.25 (C-3'), 126.74 (C-2'), 88.08 (C-5a), 42.77 (C-8), 35.80 (C-6), 32.77 (C-4), 24.91 (C-5), 19.62 (C-7).

MS (EI): m/z (%) = 244 (10) [M^+], 227 (23), 212 (20), 130 (13), 105 (100), 103 (24), 77 (85), 55 (18), 51 (24), 41 (47).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 33.

Elementaranalyse (%): ber. für C₁₄H₁₆N₂O₂ (244.29 g/mol): C 68.85, H 6.56, N 11.48; gef.: C 69.00, H 6.73, N 11.56.

53. 6,7-Dihydro-2-phenyl-5H-[1]pyrindin^[101] (146a)(*)

2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) (6.60 g, 30.6 mmol) wird in Dioxan (150 ml) gelöst und unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure (10 ml) versetzt. Danach gibt man Methylhydrazin (2.20 g, 12.5 mmol) in einer Portion zu und erhitzt 72 h zum Sieden. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in Wasser (750 ml) eingetragen, durch Zugabe von 5 M Natronlauge neutralisiert und mit Diethylether (3 x 250 ml) extrahiert. Man trocknet die vereinigten Etherphasen über Magnesiumsulfat und dampft im Vakuum ein. Das zähflüssige braun-orange Rohprodukt wird durch SC an Kieselgel (L = 25 cm, D = 5.7 cm) mit Cyclohexan/Essigester (1:1) und Umkristallisieren aus Diethylether gereinigt.

Ausbeute: ($R_f = 0.58$) 1.2 g (21 %) 6,7-Dihydro-2-phenyl-5H-[1]pyrindin (**146a**) als beige Kristalle mit Schmp. 77-78 °C (Diethylether). (Lit.^[101]: 80 °C, Diethylether). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[101].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.94 (m_c, 2H, H-2'), 7.55 (m_c, 1H, H-4), 7.45 (m_c, 3H, H-3/H-3'), 7.38 (m_c, 1H, H-4'), 3.09 (t, 2H, ³J = 7.6 Hz, H-7), 2.97 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz, H-5), 2.17 (quint., 2H, ³J = 7.5 Hz, H-6).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.84, 155.88, 140.01, 135.43 (quartäre C-Atome); 132.57, 128.62, 128.34, 126.91, 118.26 (tertiäre C-Atome); 34.42, 30.50, 23.25 (-CH₂-).

MS (ED): m/z (%) = 195 (100) [M⁺], 194 (67), 91 (5), 77 (3).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 34.

54. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung der 1,5-Diketone 130 und 131 mit den Phenylhydrazinen 150

2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) bzw. 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) (12.5 mmol) wird in absol. Dioxan (60 ml) gelöst und unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure versetzt. Danach gibt man das jeweilige Phenylhydrazin (**150**) bzw. dessen Hydrochlorid (12.5 mmol) in einer Portion zu und rührt 5 h bei Raumtemperatur.

In einem Becherglas wird eine Lösung aus Natriumhydrogencarbonat (13.0 g, 155 mmol) und Wasser (300 ml) mit Chloroform (300 ml) unterschichtet und mit einem Eisbad auf ca. 0 °C gekühlt. In dieses Zweiphasengemisch wird der Reaktionsansatz langsam unter kräftigem Rühren gegossen. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige Phase mit Chloroform (250 ml) extrahiert. Man vereinigt die organischen Phasen, trocknet über Magnesiumsulfat und dampft im Vakuum ein. Das erhaltene Produktgemisch wird durch SC an neutralem Aluminiumoxid (L = 40 cm, D = 5.5 cm) mit Cyclohexan/Essigester (4:1) aufgetrennt. Die einzelnen Produkte werden mit dem jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

54a. 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151a)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) (2.70 g, 12.5 mmol) mit Phenylhydrazin (**150a**) (1.35 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (4.0 ml, 75 mmol) umgesetzt.

Ausbeute: (R_f = 0.54) 1.00 g (28 %) 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151a**) als beige Kristalle mit Schmp. 158-159 °C (Essigester).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.74, 7.37, 7.02, 7.00, 6.71, 6.65, 4.29, 2.47, 2.38, 2.07, 1.98, 1.74 (Zuordnung s. S. 120).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 163.44, 147.73, 138.17, 133.21, 128.06, 126.52, 124.75, 125.79, 121.13, 116.88, 107.20, 89.37, 48.00, 40.32, 39.57, 28.41, 22.41, 20.62 (Zuordnung s. S. 121).

MS (EI): m/z (%) = 288 (100) [M^+], 260 (56), 259 (72), 246 (73), 157 (73), 156 (49), 144 (15), 130 (19), 129 (14), 128 (13), 103 (11), 77 (13).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 35.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (288.39 g/mol): C 83.30, H 6.99, N 9.71; gef.: C 83.03, H 6.91, N 9.43.

Röntgenstruktur: s. Anhang 2, Struktur Nr. 5 und Abb. 20 S. 122.

54b. 3,4-Dihydro-6-methoxy-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151b)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) (2.70 g, 12.5 mmol) mit 4-Methoxyphenylhydrazin-Hydrochlorid (**150b**) (2.20 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (3.70 ml, 68.8 mmol) umgesetzt.

Ausbeute: (R_f = 0.54) 530 mg (13 %) 3,4-Dihydro-6-methoxy-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151b**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 143-145 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 (m, 2H, H-2'), 7.35 (m, 3H, H-3'/H-4'), 6.64 (d, 1H, 4J = 2.6 Hz, H-5), 6.57 (dd, 1H, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.6 Hz, H-7), 6.48 (d, 1H, 3J = 8.4 Hz, H-8), 4.07 (bs, 1H, NH), 3.73 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.46 (m, 2H, H-3), 2.37 (m, 1H, H-10), 2.07 (m, 2H, H-4/H-12), 1.94 (m, 2H, H-4/H-12), 1.75 (m, 3H, H-10/H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.89 (C-2), 153.79 (C-6), 143.45 (C-8a), 139.84 (C-1'), 136.56 (C-4b), 129.85 (C-4'), 128.27 (C-3'), 126.54 (C-2'), 112.36 (C-7), 110.00 (C-5), 109.85 (C-8), 91.90 (C-9a), 56.00 ($-\text{OCH}_3$), 50.17 (C-4a), 41.89 (C-10), 41.17 (C-12), 29.91 (C-4), 24.16 (C-3), 22.41 (C-11).

MS (EI): m/z (%) = 319 (23) [$\text{M}^+ + 1$], 318 (100) [M^+], 290 (29), 289 (29), 276 (27), 275 (10), 187 (49), 186 (20), 159 (9), 138 (12), 132 (11), 103 (9), 77 (11).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 36.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (318.42 g/mol): C 79.21, H 6.96, N 8.80; gef.: C 78.88, H 6.88, N 8.50.

54c. 6-Chlor-3,4-dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151c) und**1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[c]1,2-diazepin (171a)**

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) (2.70 g, 12.5 mmol) mit 4-Chlorphenylhydrazin-Hydrochlorid (**150c**) (2.24 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (3.70 ml, 68.8 mmol) umgesetzt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.76$) 274 mg (7 %) 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-phenylcyclopenta[c]1,2-diazepin (**171a**) als gelbe Kristallnadeln mit Schmp. 100-101 °C (n-Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80, 7.37, 7.30, 7.23, 3.11, 2.47, 2.34, 2.29, 1.71$ (Zuordnung s. S. 134).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.35, 146.91, 138.52, 137.57, 129.23, 128.34, 128.24, 127.18, 126.13, 122.21, 121.32, 36.13, 34.90, 27.93, 26.99, 20.15$ (Zuordnung s. S. 136).

MS (EI): m/z (%) = 325 (6) [$\text{M}^+ + 1/^{37}\text{Cl}$], 324 (30) [$\text{M}^+/^{37}\text{Cl}$], 323 (22) [$\text{M}^+ + 1/^{35}\text{Cl}$], 322 (100) [$\text{M}^+/^{35}\text{Cl}$], 321 (12), 294 (7), 218 (8), 196 (20), 170 (14), 158 (81), 138 (12), 111 (28), 104 (17), 91 (7), 77 (33).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 37.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ (322.84 g/mol): C 74.41, H 5.93, N 8.68; gef.: C 74.19, H 5.95, N 8.53.

2.Fraktion: ($R_f = 0.55$) 893 mg (22 %) 6-Chlor-3,4-dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151c**) als farblose Kristalle mit Schmp. 123-125 °C (n-Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.74$ (m_c , 2H, H-2'), 7.36 (m_c , 3H, H-3'/H-4'), 6.95 (d, 1H, $^4J = 2.1$ Hz, H-5), 6.92 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, H-7), 6.43 (d, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, H-8), 4.31 (bs, 1H, NH), 2.47 (m_c , 2H, H-3), 2.36 (m_c , 1H, H-10), 2.04 (m_c , 2H, H-4/H-12), 1.95 (m_c , 2H, H-4/H-12), 1.73 (m_c , 3H, H-10/H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 165.11$ (C-2), 148.01 (C-8a), 139.69 (C-1'), 136.86 (C-4b), 129.93 (C-4'), 128.28 (C-3'), 127.35 (C-7), 126.48 (C-2'), 123.16 (C-5), 123.01 (C-6), 109.65 (C-8), 91.67 (C-9a), 49.94 (C-4a), 41.93 (C-10), 41.18 (C-12), 29.91 (C-4), 23.99 (C-3), 22.31 (C-11).

MS (EI): m/z (%) = 324 (41) [$\text{M}^+/^{37}\text{Cl}$], 323 (23) [$\text{M}^+/^{35}\text{Cl} + 1$], 322 (100) [$\text{M}^+/^{35}\text{Cl}$], 321 (13), 296 (15), 295 (25), 294 (49), 293 (59), 282 (20), 281 (21), 280 (86), 279 (21), 254 (12), 216 (14), 193 (27), 192 (27), 191 (82), 190 (46), 164 (17), 154 (21), 120 (29), 105 (43), 91 (10), 84 (58), 77 (64), 69 (20), 56 (67), 43 (13), 42 (17).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 38.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$ (322.84 g/mol): C 74.41, H 5.93, N 8.68; gef.: C 74.03, H 5.93, N 8.45.

3.Fraktion: ($R_f = 0.38$) 486 mg (18 %) 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) als farblose Kristalle mit Schmp. 40 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 45).

54d. 3,4-Dihydro-6-nitro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (151d) und 6,7-Dihydro-2-phenyl-5H-[1]pyrindin (146a)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**) (2.70 g, 12.5 mmol) mit 4-Nitrophenylhydrazin (**150d**) (1.91 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (4.00 ml, 75.0 mmol) umgesetzt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.63$) 710 mg (30 %) 6,7-Dihydro-2-phenyl-5H-[1]pyrindin (**146a**) als beige Kristalle mit Schmp. 78 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 53).

2.Fraktion: ($R_f = 0.19$) 658 mg (16 %) 3,4-Dihydro-6-nitro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151d**) als gelbe Kristalle mit Schmp. 167 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.95$ (dd, 1H, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, H-7), 7.90 (d, 1H, $^4J = 2.3$ Hz, H-5), 7.75 (m_c, 2H, H-2'), 7.39 (m_c, 3H, H-3'/H-4'), 6.26 (d, 1H, $^3J = 8.7$ Hz, H-8), 5.68 (bs, 1H, NH), 2.61 (ddd, 1H, $^2J = 16.7$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 4.6$ Hz, H-3), 2.44 (m_c, 1H, H-3), 2.42 (m_c, 1H, H-10), 2.10 (m_c, 2H, H-4/H-12), 2.02 (m_c, 2H, H-4/H-12), 1.75 (m_c, 2H, H-10/H-11), 1.63 (m_c, 1H, H-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.64$ (C-2), 154.74 (C-8a), 139.36 (C-1'), 139.18 (C-6), 135.31 (C-4b), 130.34 (C-4'), 128.48 (C-3'), 126.54 (C-2'), 126.42 (C-7), 120.03 (C-5), 105.67 (C-8), 91.70 (C-9a), 49.45 (C-4a), 42.51 (C-10), 41.11 (C-12), 30.27 (C-4), 23.86 (C-3), 22.12 (C-11).

MS (EI): m/z (%) = 334 (29) [$\text{M}^+ + 1$], 333 (89) [M^+], 332 (13), 306 (16), 305 (86), 304 (74), 292 (27), 291 (100), 290 (14), 258 (18), 244 (21), 202 (75), 201 (30), 166 (11), 156 (56), 155 (47), 154 (25), 144 (14), 128 (27), 155 (24), 103 (43), 91 (12), 77 (35), 51 (8).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 39.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ (333.39 g/mol): C 72.05, H 5.74, N 12.60; gef.: C 71.96, H 5.90, N 12.41.

54e. 3,4-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (151e) und 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-cyclopenta[c]1,2-diazepin (171b)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) (3.08 g, 12.5 mmol) mit Phenylhydrazin-Hydrochlorid (**150a**) (1.81 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (3.70 ml, 68.8 mmol) umgesetzt.

1.Fraktion: ($R_f = 0.66$) 151 mg (4 %) 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-cyclopenta[c]1,2-diazepin (**171b**) als gelbe Kristallnadeln mit Schmp. 104-106 °C (n-Hexan).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.79, 7.37, 7.26, 6.98, 6.89, 3.82, 3.11, 2.47, 2.36, 2.29, 1.71$ (Zuordnung s. S. 134).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 161.03, 160.61, 148.43, 139.01, 130.17, 128.22, 127.62, 122.08, 121.07, 120.23, 113.80, 36.15, 34.90, 27.76, 27.17, 20.18$ (Zuordnung s. S. 136).

MS (EI): m/z (%) = 319 (25) [$\text{M}^+ + 1$], 318 (100) [M^+], 317 (19), 290 (20), 226 (10), 188 (24), 184 (15), 170 (14), 147 (19), 130 (20), 77 (59).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 40.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (318.42 g/mol): C 79.21, H 6.96, N 8.80; gef.: C 78.87, H 7.13, N 8.60.

2.Fraktion: ($R_f = 0.39$) 1.43 g (35 %) 3,4-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (**151e**) als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 135 °C (*tert*-Butylmethylether).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.71$ (m, 2H, H-2'), 7.00 (d, 1H, $^3J = 6.5$ Hz, H-5), 6.97 (dt, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, H-7), 6.86 (m, 2H, H-3'), 6.69 (dt, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz, H-6), 6.53 (d, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, H-8), 4.29 (s, 1H, NH), 3.78 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 2.42 (t, 2H, $^3J = 6.3$ Hz, H-3), 2.35 (m, 1H, H-10), 2.05 (m, 2H, H-4/H-12), 1.94 (m, 2H, H-4/H-12), 1.72 (m, 3H, H-10/H-11).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 164.16 (C-2), 161.00 (C-OCH₃), 149.50 (C-8a), 135.02 (C-4b), 132.45 (C-1'), 127.97 (C-2'), 127.41 (C-7), 122.80 (C-5), 118.48 (C-6), 113.48 (C-3'), 108.87 (C-8), 90.95 (C-9a), 55.24 (-OCH₃), 49.61 (C-4a), 42.12 (C-10), 41.28 (C-12), 30.18 (C-4), 23.74 (C-3), 22.32 (C-11).

MS (EI): m/z (%) = 319 (22) [$\text{M}^+ + 1$], 318 (100) [M^+], 317 (15), 291 (10), 290 (44), 289 (45), 277 (22), 276 (70), 275 (18), 157 (55), 156 (45), 143 (8), 130 (19), 129 (14), 103 (6), 77 (8).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 41.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (318.42 g/mol): C 79.21, H 6.96, N 8.80; gef.: C 79.42, H 7.19, N 8.52.

3.Fraktion: (R_f = 0.21) 414 mg (13 %) 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) als farblose Kristalle mit Schmp. 77-78 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 46).

54f. 3,4-Dihydro-6-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (**151f**)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) (3.08 g, 12.5 mmol) mit 4-Methoxyphenylhydrazin-Hydrochlorid (**150b**) (2.20 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (3.70 ml, 68.8 mmol) umgesetzt.

1.Fraktion: (R_f = 0.30) 915 mg (21 %) 3,4-Dihydro-6-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (**151f**) als orange Kristalle mit Schmp. 142 °C (Diethylether).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.72 (m_c, 2H, H-2'), 6.86 (m_c, 2H, H-3'), 6.63 (d, 1H, 4J = 2.6 Hz, H-5), 6.56 (dd, 1H, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.6 Hz, H-7), 6.48 (d, 1H, 3J = 8.4 Hz, H-8), 4.05 (bs, 1H, NH), 3.78 (s, 3H, [C-4']-OCH₃), 3.72 (s, 3H, [C-6]-OCH₃), 2.42 (m_c, 2H, H-3), 2.35 (m_c, 1H, H-10), 2.06 (m_c, 2H, H-4/H-12), 1.92 (m_c, 2H, H-4/H-12), 1.74 (m_c, 3H, H-10/H-11).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 163.86 (C-2), 161.07 (C-4'), 153.67 (C-6), 143.46 (C-8a), 136.64 (C-4b), 132.40 (C-1'), 128.00 (C-2'), 113.51 (C-3'), 112.25 (C-7), 109.93 (C-5), 109.68 (C-8), 91.72 (C-9a), 55.92 ([C-6]-OCH₃), 55.26 ([C-4']-OCH₃), 50.04 (C-4a), 41.96 (C-10), 41.13 (C-12), 29.94 (C-4), 23.74 (C-3), 22.36 (C-11).

MS (EI): m/z (%) = 349 (37) [M⁺ + 1], 348 (100) [M⁺], 347 (14), 333 (13), 320 (54), 319 (43), 307 (11), 306 (51), 305 (15), 294 (8), 280 (8), 266 (9), 187 (61), 186 (21), 173 (13), 162 (14).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 42.

Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₂₄N₂O₂ (348.44 g/mol): C 75.84, H 6.94, N 8.04; gef.: C 75.88, H 7.05, N 8.04.

2.Fraktion: (R_f = 0.24) 330 mg (15 %) 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) als farblose Kristalle mit Schmp. 77 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 46).

54g. 6-Chlor-3,4-dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (151g) und 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-cyclopenta[c]1,2-diazepin (171c)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) (3.08 g, 12.5 mmol) mit 4-Chlorphenylhydrazin-Hydrochlorid (**150c**) (2.24 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (3.70 ml, 68.8 mmol) umgesetzt.

1.Fraktion: (R_f = 0.66) 212 mg (5 %) 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-cyclopenta[c]1,2-diazepin (**171c**) als hellgelbe Kristallnadeln mit Schmp. 162-164 °C (*tert*-Butylmethylether).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.77, 7.28, 7.21, 6.89, 3.82, 3.11, 2.45, 2.35, 2.28, 1.71 (Zuordnung s. S. 134).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 161.86, 160.86, 146.99, 138.68, 130.02, 128.25, 127.74, 126.83, 121.83, 121.42, 113.83, 36.07, 34.72, 27.73, 27.06, 20.23 (Zuordnung s. S. 136).

MS (EI): m/z (%) = 355 (15) [M⁺ + 1/³⁷Cl], 354 (39) [M⁺/³⁷Cl], 353 (38) [M⁺ + 1/³⁵Cl], 352 (100) [M⁺/³⁵Cl], 351 (33), 324 (10), 226 (10), 188 (31), 147 (22), 132 (8), 111 (8), 77 (6).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 43.

Elementaranalyse (%): ber. für C₂₁H₂₁N₂OCl (352.86 g/mol): C 71.48, H 6.00, N 7.94;
gef.: C 71.44, H 6.07, N 7.77.

2.Fraktion: (*R_f* = 0.39) 1.10 g (25 %) 6-Chlor-3,4-dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano- α -carbolin (**151g**) als farblose Kristalle mit Schmp. 174 °C (Diethylether).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.72 (m_c, 2H, H-2'), 6.95 (d, 1H, ⁴*J* = 2.1 Hz, H-5), 6.91 (dd, 1H, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, H-7), 6.86 (m_c, 2H, H-3'), 6.43 (d, 1H, ³*J* = 8.2 Hz, H-8), 4.31 (s, 1H, NH), 3.79 (s, 3H, -OCH₃), 2.42 (m_c, 2H, H-3), 2.33 (m_c, 1H, H-10), 2.02 (m_c, 2H, H-4/ H-12), 1.93 (m_c, 2H, H-4/H-12), 1.71 (m_c, 3H, H-10/H-11).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 164.13 (C-2), 161.16 (C-4'), 148.07 (C-8a), 136.98 (C-4b), 132.29 (C-1'), 128.00 (C-2'), 127.26 (C-7), 123.12 (C-5), 122.86 (C-6), 113.56 (C-3'), 109.58 (C-8), 91.54 (C-9a), 55.27 (-OCH₃), 49.86 (C-4a), 42.02 (C-10), 41.17 (C-12), 29.97 (C-4), 23.62 (C-3), 22.29 (C-11).

MS (EI): *m/z* (%) = 355 (6) [M⁺ + 1/³⁷Cl], 354 (33) [M⁺/³⁷Cl], 353 (21) [M⁺ + 1/³⁵Cl], 352 (100) [M⁺/³⁵Cl], 326 (24), 325 (24), 324 (67), 323 (58), 312 (30), 311 (19), 310 (89), 309 (20), 193 (15), 192 (20), 191 (50), 190 (41), 176 (49), 162 (29), 155 (23), 137 (14), 77 (8).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 44.

Elementaranalyse (%): ber. für C₂₁H₂₁N₂OCl (352.86 g/mol): C 71.48, H 6.00, N 7.94;
gef.: C 71.36, H 6.17, N 7.90.

54h. 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5H-[1]pyrindin (**146b**)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) (3.08 g, 12.5 mmol) mit 4-Nitrophenylhydrazin (**150d**) (1.91 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (4.00 ml, 75.0 mmol) umgesetzt.

1.Fraktion: (*R_f* = 0.55) 873 mg (31 %) 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5H-[1]pyrindin (**146b**) als hellgelbe Plättchen mit Schmp. 130 °C (*tert*-Butylmethylether).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.90 (m_c, 2H, H-2'), 7.49 (d, 1H, ³*J* = 7.9 Hz, H-4), 7.38 (d, 1H, ³*J* = 7.9 Hz, H-3), 6.96 (m_c, 2H, H-3'), 3.83 (s, 3H, -OCH₃), 3.06 (t, 2H, ³*J* = 7.7 Hz, H-7), 2.93 (t, 2H, ³*J* = 7.5 Hz, H-5), 2.15 (quint., 2H, ³*J* = 7.6 Hz, H-6).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 165.61 (C-7a), 160.04 (C-OCH₃), 155.58 (C-2), 134.52 (C-4a), 132.74 (C-1'), 132.42 (C-4), 128.06 (C-2'), 117.39 (C-3), 114.01 (C-3'), 55.28 (-OCH₃), 34.44 (C-7), 30.44 (C-5), 23.20 (C-6).

MS (EI): *m/z* (%) = 226 (13) [M⁺ + 1], 225 (100) [M⁺], 224 (27), 210 (16), 182 (19), 181 (10).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 45.

Elementaranalyse (%): ber. für C₁₅H₁₅NO (225.29 g/mol): C 79.97, H 6.71, N 6.22; gef.: C 79.99, H 6.76, N 6.16.

2.Fraktion: (*R_f* = 0.23) 554 mg (18 %) 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) als farblose Kristalle mit Schmp. 78 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 46).

55. 6-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydro-1H-pyrido[3,2,1-j,k]carbazol^[116] (**167**)(*)

2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**132**) (5.70 g, 25.0 mmol) wird in Dioxan (120 ml) gelöst und unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure (7.50 ml, 141 mmol) versetzt. Danach gibt man Phenylhydrazin (**150a**) (2.50 ml, 25.8 mmol) in einer Portion zu und rührt 5 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser (150 ml) verdünnt, auf 0 °C gekühlt, mit kalter 2 N Natronlauge (75 ml) neutralisiert und mit Diethylether (3 x 150 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein festes braunes Rohprodukt, das durch SC an Kieselgel (L = 15 cm, D = 6.2 cm) mit Cyclohexan/Essigester (6:1) gereinigt wird.

Ausbeute: (*R_f* = 0.73) 2.50 g (35 %) 6-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydro-1H-pyrido[3,2,1-j,k]carbazol (**167**) als beiger Feststoff mit Schmp. 110-111 °C (*tert*-Butylmethylether). (Lit.^[116]: 107-108 °C, Ethanol). Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich der Stoffdaten mit denen in der Literatur^[116].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (m_c, 6H, -C₆H₅/H-11), 6.99 (m_c, 1H, H-10), 6.82 (m_c, 1H, H-9), 6.27 (m_c, 1H, H-8), 5.39 (dd, 1H, ³*J* = 7.3 Hz, ³*J* = 2.6 Hz, H-5), 3.02 (m_c, 1H, H-3a), 2.83 (m_c, 1H, H-1), 2.70 (m_c, 1H, H-1), 2.45 (m_c, 1H, H-4), 2.17 (m_c, 2H, H-2/H-3), 1.92 (m_c, 2H, H-2/H-4), 1.35 (m_c, 1H, H-3).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 139.06 (C-6), 137.26 (C-11c), 136.69 (C-1'), 135.11 (C-7a), 128.95 (C-11a); 128.44, 128.15 (tertiäre C-Atome); 120.94 (C-9), 119.50 (C-10), 118.09 (C-11), 112.65 (C-8), 110.68 (C-5), 110.04 (C-11b), 31.30 (C-3a), 30.19 (C-3), 28.54 (C-4), 23.45 (C-2), 20.93 (C-1).

MS (ED): *m/z* (%) = 285 (100) [M⁺], 256 (51), 180 (10), 115 (10).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 46.

56. 2-(3-Phenylhydrazono-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (170)

2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (**133**) (6.70 g, 25.0 mmol) wird in Dioxan (120 ml) gelöst und unter Kühlung mit konz. Schwefelsäure (7.50 ml, 141 mmol) versetzt. Danach gibt man Phenylhydrazin (**150a**) (2.50 ml, 25.8 mmol) in einer Portion zu und rührt 5 h bei Raumtemperatur. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser (150 ml) verdünnt, auf 0 °C gekühlt, mit kalter 2 N Natronlauge (75 ml) neutralisiert und mit Diethylether (3 x 150 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum zurückbleibende Rohprodukt kristallisiert man aus Diethylether um.

Ausbeute: 910 mg (11 %) 2-(3-Phenylhydrazono-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (**170**) als hellbraune Kristalle mit Schmp. 133 °C (Diethylether).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.17 (s, 1H, NH), 7.77 (m_c, 2H, H-2', -C₆H₅), 7.38 (m_c, 2H, H-2', -NC₆H₅), 7.34 (m_c, 2H, H-3', -C₆H₅), 7.26 (m_c, 3H, H-3', -NC₆H₅/H-4', -C₆H₅), 6.83 (m_c, 1H, H-4', -NC₆H₅), 2.68 (m_c, 1H, H-2), 2.60 (m_c, 1H, H-2'), 2.55 (m_c, 2H, H-7), 2.49 (m_c, 1H, H-2'), 1.90 (m_c, 2H, H-1'/H-4), 1.84 (m_c, 2H, H-6/H-4), 1.76 (m_c, 1H, H-3), 1.70 (m_c, 1H, H-6), 1.60 (m_c, 1H, H-1'), 1.51 (m_c, 1H, H-5), 1.40 (m_c, 1H, H-3), 1.30 (m_c, 1H, H-5).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 217.13 (C-1), 145.72 (C-1'/-NC₆H₅), 142.60 (C-3), 138.56 (C-1'/-C₆H₅), 129.06 (C-3'/-NC₆H₅), 128.27 (C-3'/-C₆H₅), 127.40 (C-4'/-C₆H₅), 125.10 (C-2'/-C₆H₅), 119.32 (C-4'/-NC₆H₅), 112.94 (C-2'/-NC₆H₅), 50.76 (C-2), 43.68 (C-7), 32.17 (C-3); 29.27, 29.20 (C-4/C-5); 28.04 (C-1'), 24.19 (C-2'), 23.68 (C-6).

MS (EI): m/z (%) = 334 (100) [M^+], 223 (39), 210 (31), 195 (10), 167 (10), 130 (11), 117 (22), 92 (32), 77 (48), 65 (27), 55 (36), 41 (38).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 47.

Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₂₆N₂O (334.46 g/mol): C 79.01, H 7.84, N 8.38; gef.: C 78.90, H 7.94, N 8.53.

57. 3-[2-(2,4-Diphenylhydrazono)cyclopentyl]-1-(4-methoxyphenyl)-prona-1-on (173) und 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5H-[1]pyrindin (146b)

Entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift 54 (S. 204) wird 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) (3.08 g, 12.5 mmol) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (**150e**) (2.48 g, 12.5 mmol) und konz. Schwefelsäure (4.00 ml, 75.0 mmol) umgesetzt.

1.Fraktion: (R_f = 0.57) 708 mg (25 %) 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5H-[1]pyrindin (**146b**) als hellgelbe Plättchen mit Schmp. 129 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 54h).

2.Fraktion: (R_f = 0.29) 1.28 g (24 %) 3-[2-(2,4-Diphenylhydrazono)cyclopentyl]-1-(4-methoxyphenyl)-prona-1-on (**173**) als orange Kristalle mit Schmp. 140 °C (*tert*-Butylmethylether).

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 10.74 (s, 1H, NH), 9.55 (d, 1H, 4J = 2.5 Hz, H-3', -C₆H₃), 8.16 (dd, 1H, 3J = 9.6 Hz, 4J = 2.3 Hz, H-5', -C₆H₃), 7.94 (m_c, 2H, H-2', -C₆H₄), 7.77 (d, 1H, 3J = 9.6 Hz, H-6', -C₆H₃), 6.89 (m_c, 2H, H-3', -C₆H₄), 3.86 (s, 3H, -OCH₃), 3.13 (m_c, 2H, H-2), 2.74 (m_c, 1H, H-1'), 2.56 (m_c, 1H, H-3'), 2.45 (m_c, 1H, H-3'), 2.31 (m_c, 1H, H-3), 2.13 (m_c, 2H, H-4'/H-5'), 1.93 (m_c, 1H, H-3), 1.85 (m_c, 1H, H-4'), 1.56 (m_c, 1H, H-5').

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 198.24 (C-1), 169.43 (C-2'), 163.47 (C-OCH₃), 145.00 (C-1'-'C₆H₃), 137.49 (C-4'-'C₆H₃), 130.17 (C-2'-'C₆H₄), 130.00 (C-1'-'C₆H₄), 129.73 (C-5'-'C₆H₃), 128.81 (C-2'-'C₆H₃), 123.33 (C-3'-'C₆H₃), 116.22 (C-6'-'C₆H₃), 113.68 (C-3'-'C₆H₄), 55.40 (-OCH₃), 44.48 (C-1'), 35.74 (C-2), 31.52 (C-5'), 28.21 (C-3'), 26.52 (C-3), 22.51 (C-4')

MS (EI): m/z (%) = 426 (3) [M^+], 391 (2), 363 (4), 227 (6), 150 (20), 135 (100), 107 (12), 92 (12), 77 (23).

IR (KBr): s. Anhang 1, Spektrum Nr. 48.

Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$ (426.43 g/mol): C 59.15, H 5.20, N 13.14;
gef.: C 58.93, H 5.16, N 13.04.

3.Fraktion: (R_f = 0.26) 462 mg (15 %) 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**) als farblose Kristalle mit Schmp. 78 °C. Die Identifizierung erfolgt durch Vergleich mit authentischem Material (Vers. 46).

5 Literaturverzeichnis

- [1] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, (Hrsg.: H.J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9.
V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev, B.Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**.
G. Maier, *Chem. Unserer Zeit* **1975**, 9, 131-41.
S. Hauptmann, *Z. Chem.* **1973**, 13, 361-4.
- [2] E. Hückel, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin, **1938**.
- [3] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1-3, VCH, Weinheim, **1968**.
A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, **1961**.
J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 3057-8.
L.J. Schaad, B.A. Hess, Jr., *J. Chem. Educ.* **1974**, 51, 640-3.
- [4] M.J.S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3341-5.
M.J.S. Dewar, *Adv. Chem. Phys.* **1965**, 8, 65-131.
M.J.S. Dewar, *The MO-Theory of Organic Chemistry*, Graw-Hill, New York, **1969**.
- [5] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, 6, 393-8.
- [6] R. Breslow, H. Höver, H.W. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3168-74.
J.D. Roberts, A. Streitwieser, Jr., C.M. Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4579-82.
- [7] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 68-71.
- [8] W.v.E. Doering, L.H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3203-6.
- [9] T.J. Katz, P.J. Garrat, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2852-3.
E.A. Lancette, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2853.
- [10] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, (Hrsg.: H.J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9.2.
- [11] A. Moyano, J.C. Paniagua, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2250-7.
K. Jug, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1344-8.
W. Gründler, *Monatsh. Chem.* **1983**, 114, 155-76.
L.J. Schaad, B.A. Hess, Jr., *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1097-114.
K. Hafner, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 1041-50.

- [12] R. Zahradnik, *Nonbenzenoid Aromatics*, (Ed.: J.P. Snyder), Vol. 2, Academic Press, New York, **1971**, S. 1-80.
J.P. Snyder, *Nonbenzenoid Aromatics*, (Ed.: J.P. Snyder), Vol. 1, Academic Press, New York, **1969**, S. 1-31.
R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 1097-109.
- [13] A.G. Anderson, Jr., B.M. Steckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4941-6.
K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1985, Bd. 5/2c, S. 127-418.
- [14] V. Zanker, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **1954**, 2, 52-78.
N. Mataga, K. Nishimoto, *Z. Phys. Chem., Neue Folge* **1957**, 13, 140-57.
L.J. Schaad, B.A. Hess, Jr., C.W. Holyoke, Jr., *Tetrahedron* **1975**, 31, 295-8.
S. Braun, J. Kinkeldei, L. Walther, *Org. Magn. Reson.* **1980**, 14, 466-73.
- [15] T. Nozoe, S. Seto, S. Matsumura, T. Terasawa, *Chem. Ind. (London)* **1954**, 1357-8.
C. Wentrup, J. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3705-6.
M. Nitta, Y. Lino, E. Hara, T. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1989**, 51-6.
- [16] O. Meth-Cohn, C. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1246-8.
- [17] K. Hafner, M. Kreuder, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 657.
- [18] K. Hafner, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, Suppl. Vol. 3, S-33-S-42.
- [19] R. Kreher, G. Vogt, M.-L. Schultz, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 840-1.
T. Nishiwaki, N. Abe, *Heterocycles* **1981**, 15, 547-82.
- [20] J.O. Morley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 103-6.
K. Elblidi, A. Boucetta, B. Benali, A. Kadiri, C. Cazeau-Dubroca, G. Nouchi, M. Pesquer, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, 343, 57-62.
- [21] P. Kluge, Dissertation, TH Darmstadt, **1975**.
- [22] T. Nozoe, T. Mukai, J. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 3352-3.
- [23] W. Treibs, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 76-7.
W. Treibs, *Chimia* **1972**, 26, 627-9.
E. Buchta, J. Kranz, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 77.

- [24] W. Keller-Schierlein, E. Heilbronner, *Non-Benzoid Aromatic Compounds*, (Ed.: D. Ginsburg), Wiley, New York, **1959**, S. 317-21.
K. Imafuku, A. Shimazu, *Heterocycles* **1983**, 20, 9-11.
D. Hsu, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 2107-15.
N. Abe, T. Nishiwaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1773-4.
H. Takeshita, H. Mametsuka, *Heterocycles* **1979**, 12, 653-6.
Y. Tanizaki, H. Hiratsuka, T. Hoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, 43, 2283-90.
T. Mukai, H. Tsuruta, Y. Momotari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, 40, 1967-72.
- [25] U. Müller-Westerhoff, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4341-6.
U. Müller-Westerhoff, Dissertation, TH Darmstadt, **1967**.
- [26] H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1828-33.
- [27] T. Sasaki, K. Kanematsu, T. Kataoka, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1201-5.
- [28] M. Bachmann, H. Neunhoeffler, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 675-88.
M. Bachmann, Dissertation, TH Darmstadt, **1977**.
- [29] M. Mori, K. Kanematsu, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 873-4.
- [30] A.J. Boulton, A.K.A. Chong, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 736-7.
- [31] K.C. Joshi, A. Dandia, S. Sanan, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, 26, 1397-1400.
P.V. Padmanabhan, D.V. Ramana, S.R. Ramadas, *Indian J. Chem. Sect. B* **1988**, 27, 726-8; [*Chem. Abstr.* **1989**, 110, 192787].
C. Vieillescazes, S. Coen, B. Ragonnet, J.-P. Roggero, *Heterocycles* **1985**, 23, 927-0.
M. Lloyl, *J. Chem. Soc.* **1958**, 118.
- [32] F. Neumann, K. Jug, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5834-7.
- [33] K. Hafner, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 419-30.
- [34] M. Kimura, S. Tai, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1980**, 974-5.
- [35] K. Ziegler, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 301.
K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 301.
K. Hafner, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 301-2.
K. Hafner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 606, 79-89.
- [36] T. Nozoe, S. Matsumura, Y. Murase, S. Seto, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1257.
- [37] K. Hafner, H.-P. Krimmer, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 202-4.
- [38] W. Jäkel, Dissertation, TH Darmstadt, **1967**.
D. Geiger, Dissertation, TH Darmstadt, **1978**.
L. Walther, Dissertation, TH Darmstadt, **1984**.

- [39] H. Nagasawa, Y. Sugihara, A. Ishii, J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1919-26.
D. Copland, D. Leaver, W.B. Menzies, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 639-40.
S.E. Reiter, L.C. Dunn, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4199-201.
- [40] M. Sato, S. Ebine, J. Tsunetsugu, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2769-70.
- [41] B.-C. Hong, S.-S. Sun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 937-8.
- [42] U. Krichbaum, Diplomarbeit, TH Darmstadt, **1990**.
- [43] F. Leibinger, Diplomarbeit, TH Darmstadt, **1996**.
- [44] I.R. Robertson, J.T. Sharp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1003-5.
I.R. Robertson, J.T. Sharp, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3095-112.
- [45] K.L.M. Stanley, J. Dingwall, J.T. Sharp, T.W. Naisby, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1433-41.
J. Dingwall, J.T. Sharp, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 128-9.
- [46] L.I. Smith, R.M. Scribner, *J. Amer. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3412-17.
R.C. Fuson, R. Johnson, W. Cole, *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, 60, 1594-5.
A.B. Smith, W.C. Agosta, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1961-8.
C. Beauté, N. Thoai, T.M. Chau, J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 6, 2262-4.
- [47] K. Narasaka, K. Soai, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1974**, 1223-4.
K. Narasaka, K. Soai, Y. Aikawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 779-83.
- [48] Y.L. Chow, X. Cheng, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 1575-83.
Y.L. Chow, X. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1043-5.
- [49] C.H. Heathcock, K.T. Hug, L.A. Flippin, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5973-6.
D.A. Oare, C.H. Heathcock, *Top. Stereochem.*, (Ed.: E.L. Eliel, S.H. Wilen), Vol. 20, Wiley, New York, **1991**, S. 87-170.
D.A. Oare, C.H. Heathcock, *Top. Stereochem.*, (Ed.: E.L. Eliel, S.H. Wilen), Vol. 19, Wiley, New York, **1989**, S. 227-407.
F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, (Hrsg.: H.J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), VCH, Weinheim, **1995**.
T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1994**.

- [50] B.C. Ranu, M. Saha, S. Bhar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 2197-9.
- [51] C.G. Overberger, J.J. Monagle, *J. Amer. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4470-3.
- [52] M. Lipp, F. Dallacker, S. Munnes, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 618, 110-7.
- [53] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1991**.
- [54] *ACD/ChemSketch*, Advanced Chemistry Development Inc., Version 4.01, Toronto, **2000**.
- [55] J. Dale, *Stereochemie und Konformationsanalyse*, VCH, Weinheim, **1978**.
- [56] B. Testa, *Grundlagen der Organischen Stereochemie*, VCH, Weinheim, **1983**.
- [57] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [58] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [59] H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 237-253.
- [60] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11-5.
M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870-1.
- [61] P.P. Fu, R.G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, 78, 317-61.
- [62] *CD Römpp Chemie Lexikon*, (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Version 1.0, Stuttgart, Thieme, **1995**.
- [63] H.-H. Stechl, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1975, Bd. 4/1b, S. 873-99.
D. Walker, J.D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 153-95.
- [64] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Anorganische Chemie*, (Hrsg.: R.Steudel), 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 347.
- [65] D.H. Reid, M. Fraser, B.B. Molloy, H.A.S. Payne, R.G. Sutherland, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 530-5.
- [66] M.J. Haddadin, S.J. Firsan, B.S. Nader, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 629-30.
M.A. Atfah, M.Adnau, *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, 26, 717-9.
- [67] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**, S. 179-80.
A. Roedig, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4.Aufl. 1960, Bd. 5/4, S. 221-33.
- [68] R. Radtke, H. Hintze, K. Rösler, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 627-33.
- [69] F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Organische Chemie*, (Hrsg.: H.J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), VCH, Weinheim, **1995**, S. 679-81.

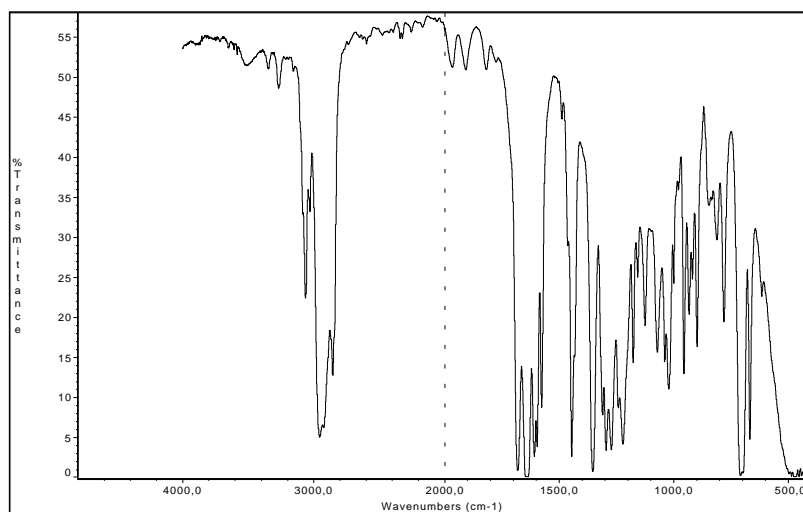
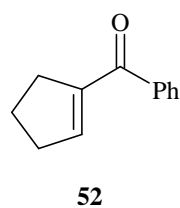
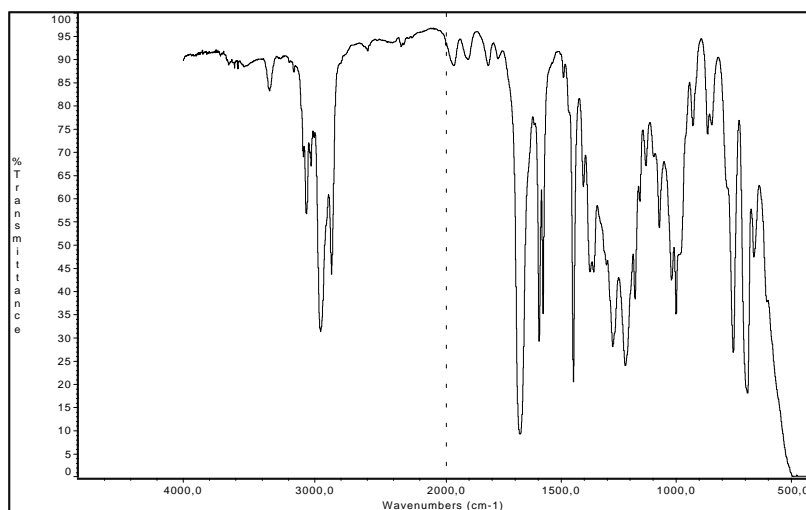
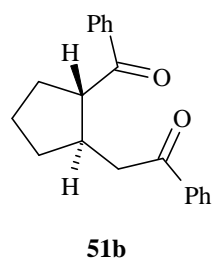
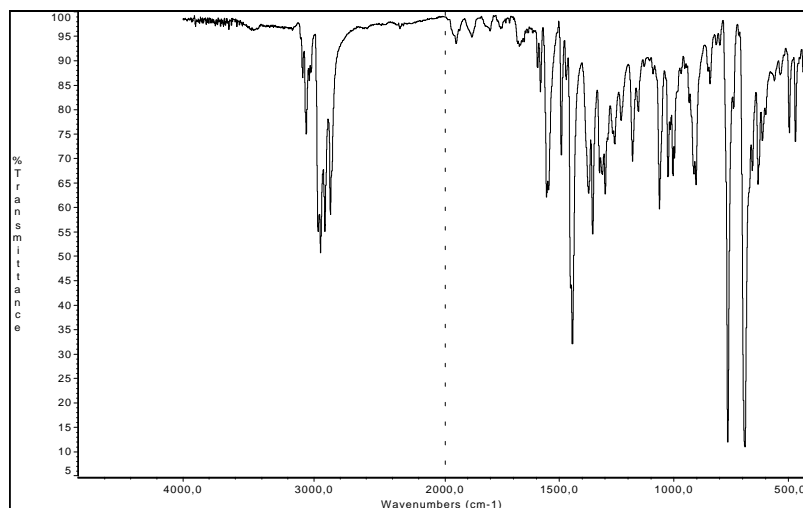
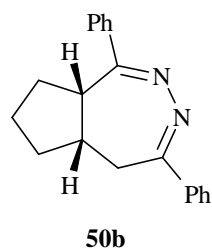
- [70] A. Wieckmann, K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4.Aufl. 1975, Bd. 4/1a, S. 403-18.
- [71] C.H. De Puy, R.W. King, *Chem. Rev.* **1960**, 60, 431-57.
H.R. Nace, *Org. React.* **1962**, 12, 57-100.
CD Römpp Chemie Lexikon, (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), Version 1.0, Stuttgart, Thieme, **1995**.
J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**, S. 905.
M. Hanack, W. Kraus, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4.Aufl. 1972, Bd. V/1b, S. 123-34.
- [72] R.C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH, Weinheim, **1989**, S. 151-4.
- [73] Autorenkollektiv, *Organikum*, 19. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1993**.
- [74] W. Treibs, J. Thörmer, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 94-9.
W. Treibs, E. Heyner, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2285-90.
W. Treibs, G. Mann, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1910-6.
- [75] L. Knorr, P. Duden, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, 26, 111-6.
M. Begtrup, G. Boyer, P. Cabildo, C. Cativiela, R.M. Claramunt, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 107-68.
- [76] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [77] H. Lee, R.G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 749-51.
- [78] H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H.J. Sasse, H. Schroth, J. Spille, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 2060-80.
J.R. Shanklin, C.R. Johnson, J. Ollinger, R.M. Coates, , *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3429-31.
- [79] A. Wieckmann, K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4.Aufl. 1981, Bd. IV/1a, S. 341-66.
- [80] H.J. Reich, *Org. React.* **1993**, 44, 1-296.
D. Crich, G.R. Barba, *Org. Lett.* **2000**, 2, 989-91.
- [81] W.R. Croasmun, R.M.K. Carlson, *Two-Dimensional NMR-Spectroscopy*, 2nd ed., VCH, New York, **1994**.

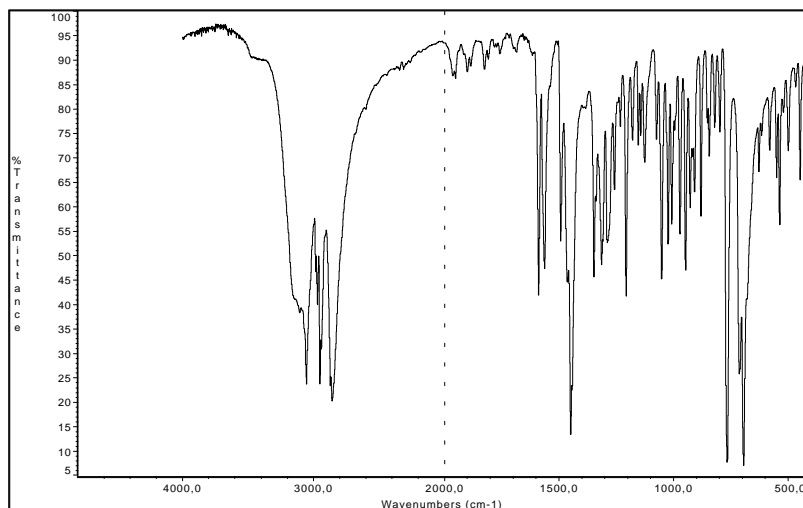
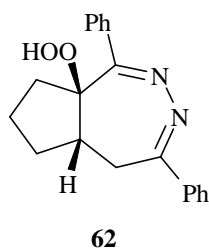
- [82] H. Wollweber, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1976, Bd. 7/2b, S. 1724-38.
- [83] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, 33, 666-73.
J. Thiele, H. Balhorn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1906**, 348, 1-15.
- [84] E.D. Brown, R. Clarkson, T.J. Leeney, G.E. Robinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 1507-11.
- [85] J.P. Alazard, J.L. Brayer, A. Tixidre, C. Thal, *Tetrahedron* **1984**, 40, 695-707.
- [86] K.-P. Zeller, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1985, Bd. 5/2c, S. 504-684.
M. Neuenschwader, *The Chemistry of Functional Groups*, (Ed.: S. Patai), Supplement A: The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups Vol. 2, Wiley, Chichester, **1989**, S. 1131-268.
J.H. Rigby, *Comprehensive Organic Synthesis*, (Ed.: B.M. Trost, I. Fleming), Vol. 5, Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 617-43.
- [87] K.N. Houk, *Top. Curr. Chem.* **1979**, 79, 1-40.
I. Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH, Weinheim, **1990**.
K.N. Houk, J.K. George, R.E. Duke, Jr., *Tetrahedron* **1974**, 30, 523-33.
- [88] B. Hong, H. Sun, Z. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 2125-6.
- [89] L.C. Dunn, Y.-M. Chang, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7095-6.
L.C. Dunn, K.N. Houk, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3411-4.
- [90] K.N. Houk, L.J. Luskus, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3836-48.
- [91] D. Copland, D. Leaver, W.B. Menzies, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 639-40.
S.E. Reiter, L.C. Dunn, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4199-201.
H. Nagasawa, Y. Sugihara, A. Ishii, J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1919-26.
- [92] M. Sato, S. Ebine, J. Tsunetsugu, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2769-70.
- [93] T. Olsson, O. Wennerström, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1978**, 32, 293-6.
- [94] B.-C. Hong, J.-H. Hong, *Synth. Comm.* **1997**, 27, 3385-94.
- [95] B.-C. Hong, S.-S. Sun, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 659-62.
B.-C. Hong, S.-S. Sun, Y.-C. Tsai, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7717-25.
B.-C. Hong, Z.-Y. Chen, E.S. Kumar, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 1135-7.

- [96] H. Neunhoeffer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1998, Bd. E9c, S. 870-916.
P.F. Wiley, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (Ed.: A. Weissberger, E.C. Taylor), Vol. 33, Wiley, New York, **1978**, S. 1073-283.
- [97] M.G. Barlow, R.N. Haszeldine, J.A. Pickett, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1978**, 378-80.
W.J. Chambers, D.D. Coffman, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4410-2.
- [98] J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 1575-82.
J.L. Johnson, B. Whitney, L.M. Werbel, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, 17, 501-6.
J. Allegretti, J. Hancock, R.S. Knutson, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1463-4.
V.I. Cohen, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, 15, 1113-6.
- [99] M. Bachmann, H. Neunhoeffer, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1263-71.
- [100] M. Sakai, D.L. Harris, S. Winstein, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2631-3.
J. Mattay, J. Runsink, H. Leisman, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4919-22.
J. Mattay, J. Runsink, J. Gersdorf, T. Rumbach, C. Ly, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 442-55.
G. Weber, J. Runsink, J. Mattay, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 2333-8.
- [101] N.S. Gill, K.B. James, F. Lions, K.T. Potts, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4923-8.
- [102] A. Sammour, M. El-Hashash, *Egypt. J. Chem* **1973**, 16, 381-92;
[*Chem. Abstr.* **1975**, 82, 31084].
- [103] R.I. Fryer, A. Walser, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (Ed.: A. Weissberger, E.C. Taylor), Vol. 50, Wiley, New York, **1991**, S. 1-88.
- [104] C. Mannich, G. Heilner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 359.
C. Mannich, D. Lammering, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, 55, 3510-26.
A.I. Vogel, *Textbook of Practical Organic Chemistry*, 4. Aufl., **1978**, S. 815-6.
C.E. Maxwell, C.F.H. Allen, J. VanAllen, *Org. Synth.* **1965**, Coll. Vol. 3, 305-6.
- [105] E.M. Austin, H.L. Brown, G.L. Buchanan, *Tetrahedron* **1969**, 25, 5509-16.
E.M. Austin, H.L. Brown, G.L. Buchanan, R.A. Raphael, Jr., *Tetrahedron* **1969**, 25, 5517-23.
G.L. Buchanan, A.C. Curran, J.M. McCrae, G.W. McLay, *Tetrahedron* **1967**, 23, 4729-40.
G.L. Buchanan, C. Maxwell, W. Henderson, *Tetrahedron* **1965**, 21, 3273-6.

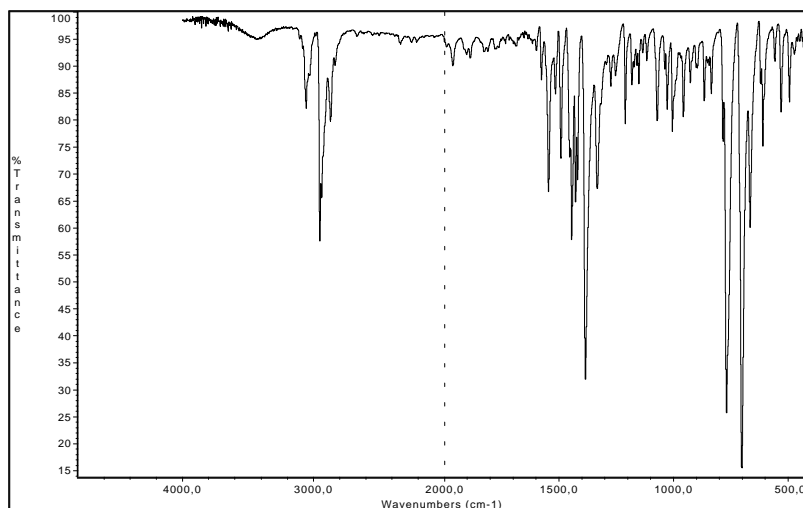
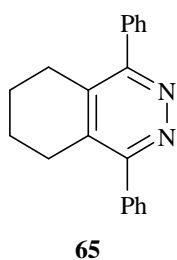
- [106] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.*, (Ed.: N.L. Allinger, E.L. Eliel), Vol.7, Wiley, New York, **1973**, S. 295-383.
D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck, H.A. Staab, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 708, 36-50.
- [107] K. Ziegler, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1955, Bd. VI/2, S. 728-822.
- [108] E.C. Taylor, J.E. Macor, L.G. French, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1807-12.
M. Tiecco, L. Testaferri, L. Bagnoli, F. Marini, C. Santi, A. Temperini, *Heterocycles* **1996**, 43, 2679-86.
- [109] H. Stobbe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 3978-81.
- [110] H. Döpp, D. Döpp, U. Langer, B. Gerding, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. 1994, Bd. E6b₁, S. 709-56.
- [111] E. Breitmaier, *Alkaloide: Betäubungsmittel, Halluzinogene und andere Wirkstoffe, Leitstrukturen aus der Natur*, Teubner, Stuttgart, **1997**.
- [112] J.M.H. Rees, B. Cox, S. Tanzil, L. Newbould, K. Kimber, B. Robinson, *Adv. Biosci. (Oxford)* **1989**, 75 (*Prog. Opioid Res.*), 93-6 ;
[*Chem. Abstr.* **1989**, 111, 208991].
B. Cox, B. Robinson, *J. Heterocycl. Chem.* **1988**, 25, 271-2.
H. Fritz, P. Uhrhan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 756, 87-94.
- [113] B. Robinson, J. Rees, M. Hugh, B. Cox, *PCT Int. Appl.* **1988**, WO 88 00,193;
[*Chem. Abstr.* **1988**, 109, 73726].
- [114] A.N. Kost, N.B. Chernyshova, L.G. Yudin, V.I. Terenin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1975**, 11, 1506-11; [*Chem. Abstr.* **1976**, 84, 90033].
A.N. Kost, L.G. Yudin, C. Yü-Chou, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1964**, 34, 3487-91.
- [115] H.-J. Böhm, G. Klebe, H. Kubinyi, *Wirkstoffdesign*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [116] T. V. Moskovkina, M. N. Tilichenko, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1976**, 12, 541-6.
- [117] A. Borioni, M. Rosaria Del Giudice, C. Mustazza, F. Gatta, *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, 37, 799-810.

Anhang 1: Infrarotspektren

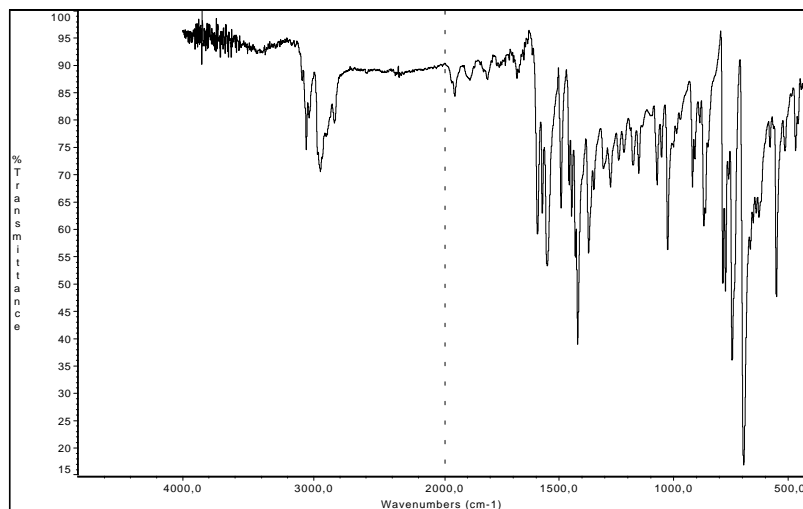
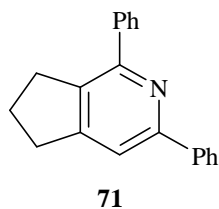
Spektrum Nr. 1: Cyclopent-1-enyl-phenyl-keton (**52**)Spektrum Nr. 2: *trans*-2-Benzoyl-cyclopent-1-yl-acetophenon (**51b**)Spektrum Nr. 3: *cis*-5,5a,6,7,8,8a-hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (**50b**)



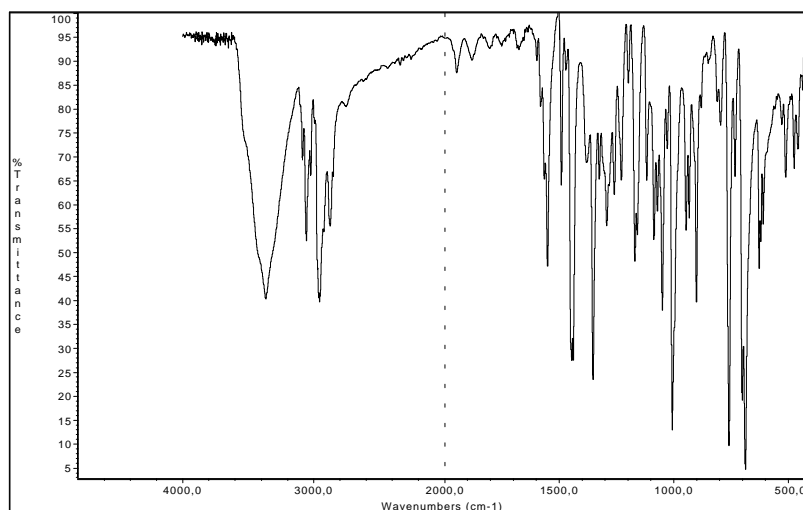
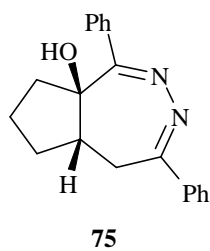
Spektrum Nr. 4: 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (**62**)



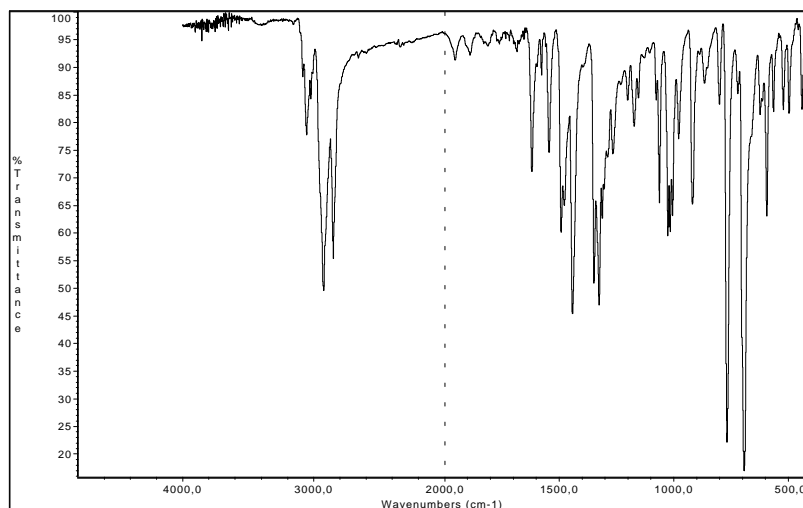
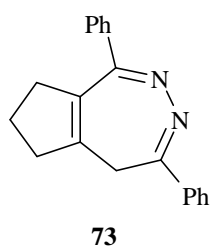
Spektrum Nr. 5: 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenylphthalazin (**65**)



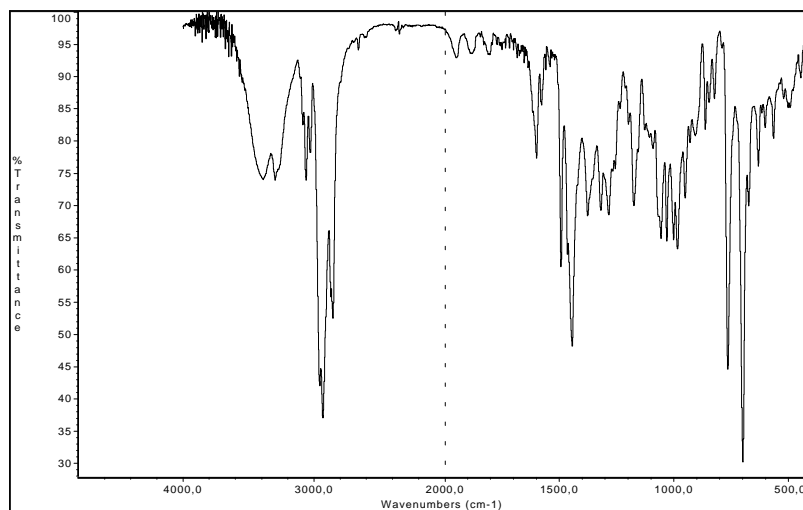
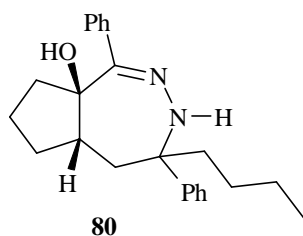
Spektrum Nr. 6: 6,7-Dihydro-1,3-diphenyl-5H-[2]pyrindin (**71**)



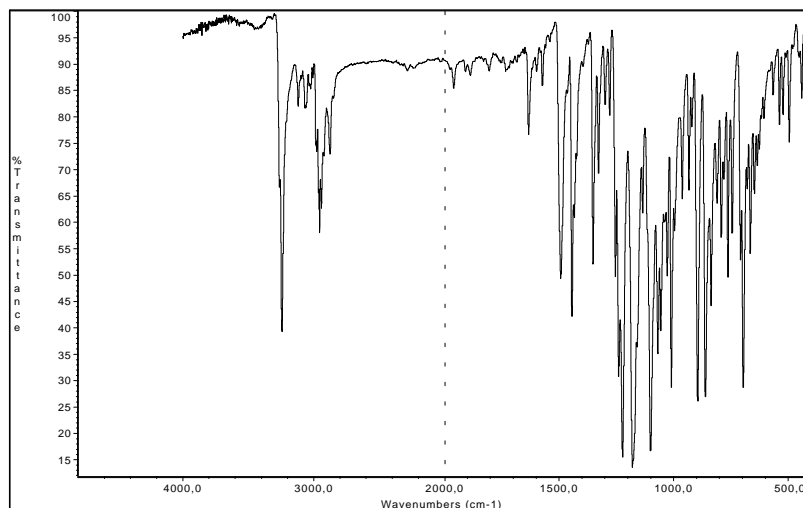
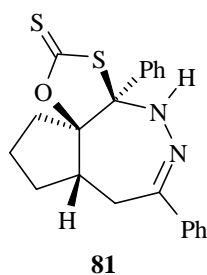
Spektrum Nr. 7: 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**75**)



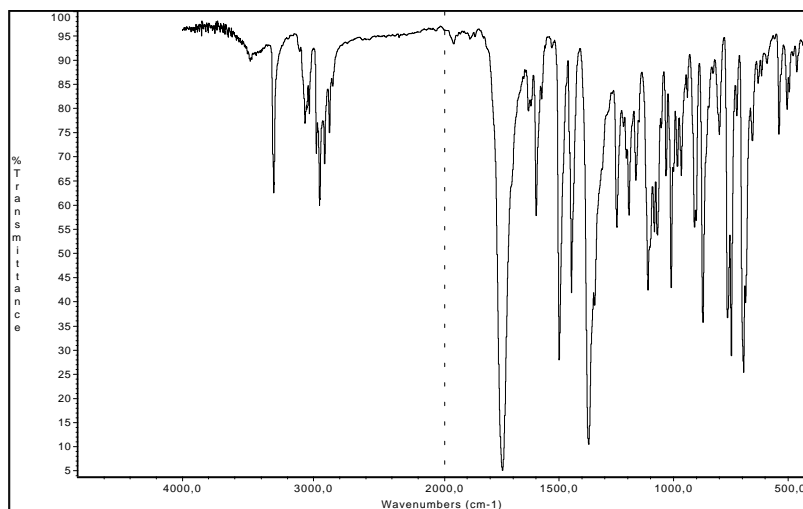
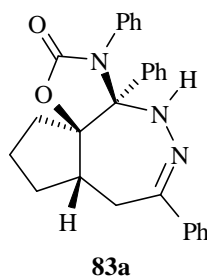
Spektrum Nr. 8: 5,6,7,8-Tetrahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin (**73**)



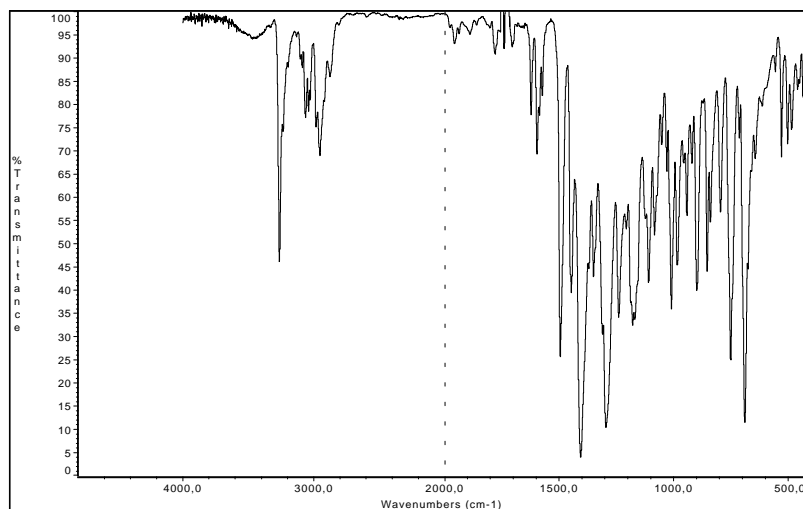
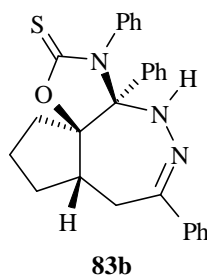
Spektrum Nr. 9: 4-Butyl-3,4,5,5a,6,7,8,8a-octahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-8a-ol (**80**)



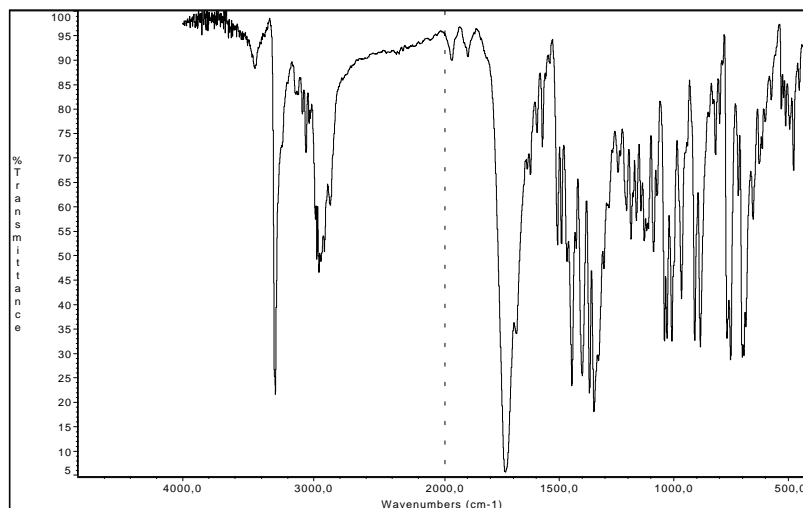
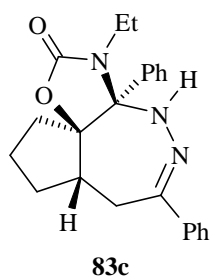
Spektrum Nr. 10: 3a,6-Diphenyl-4,7,7a,8,9,10-hexahydro-3aH-cyclopenta[d]1,3-oxathio[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (**81**)



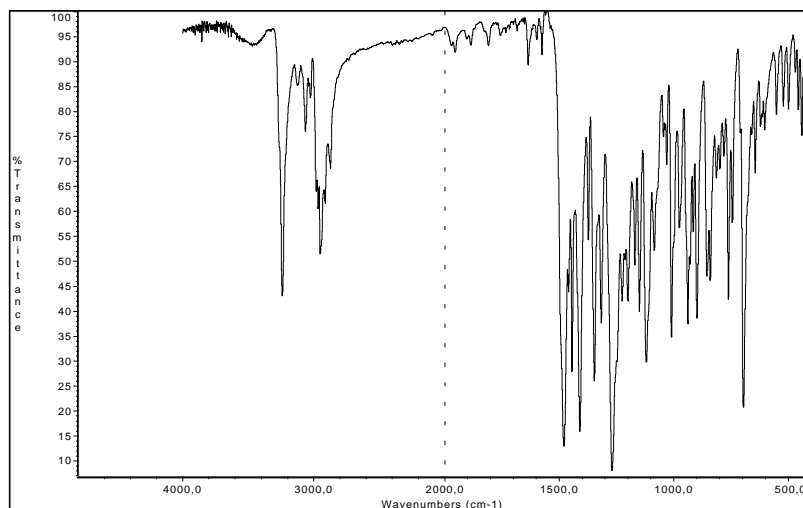
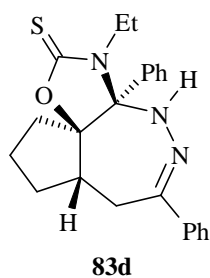
Spektrum Nr. 11: 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-on (**83a**)



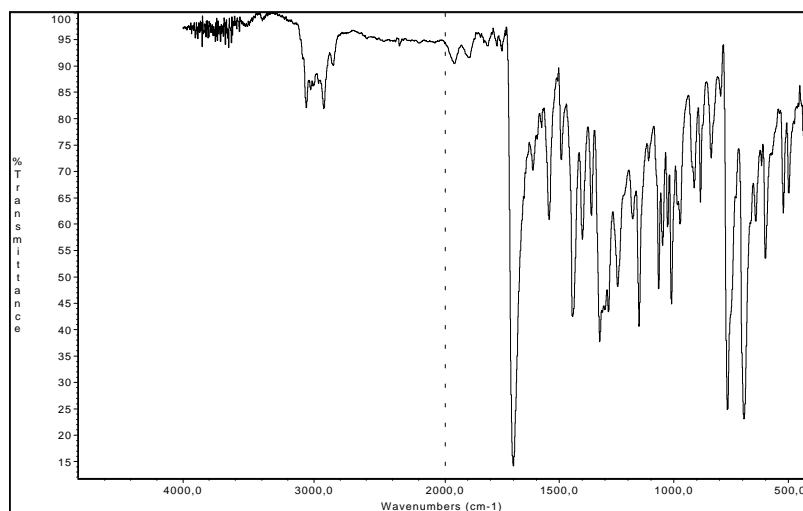
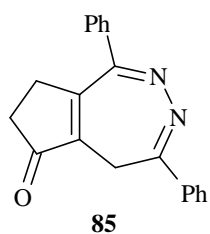
Spektrum Nr. 12: 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (**83b**)



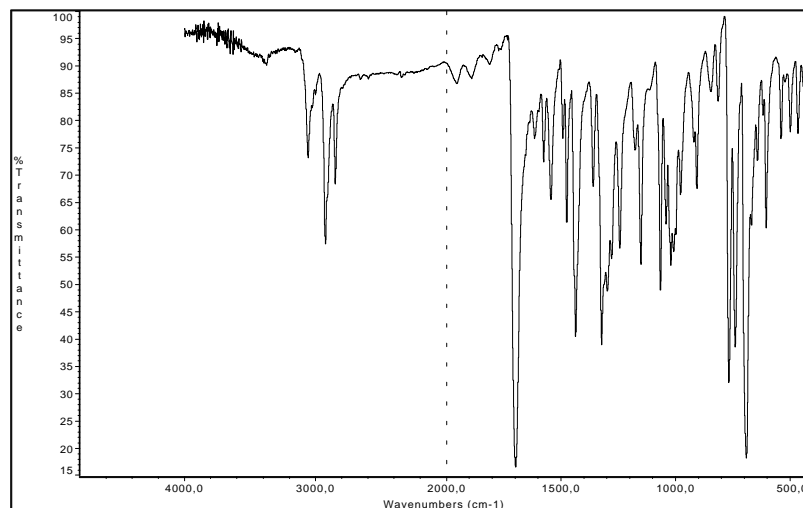
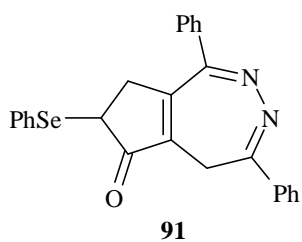
Spektrum Nr. 13: 3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-on (**83c**)



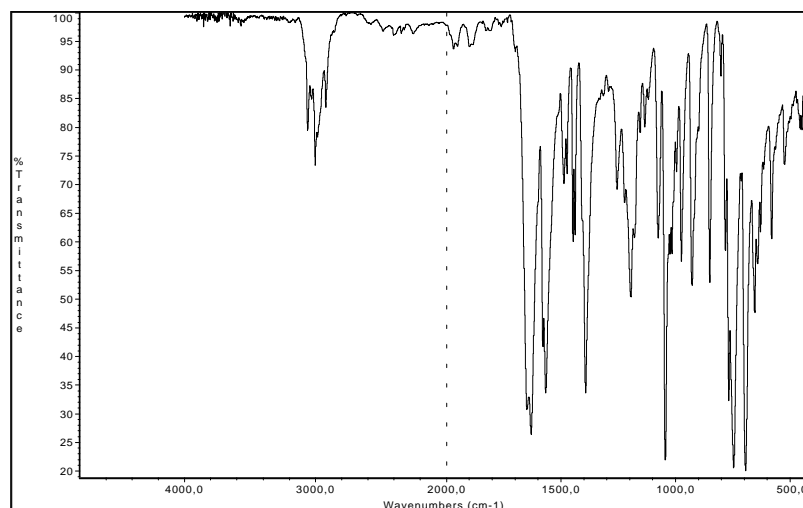
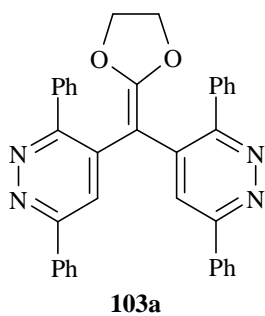
Spektrum Nr. 14: 3-Ethyl-3a,6-diphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[d]1,3-oxazolo[4,5-c]1,2-diazepin-2-thion (**83d**)



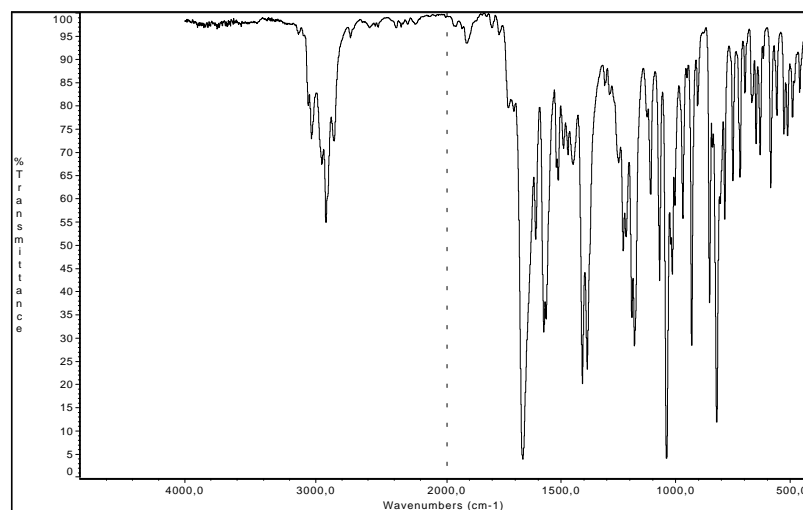
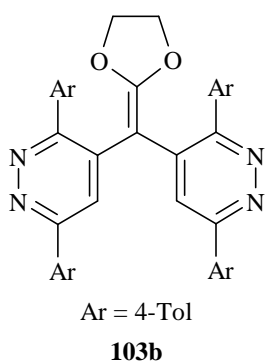
Spektrum Nr. 15: 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-6(5H)-on (**85**)



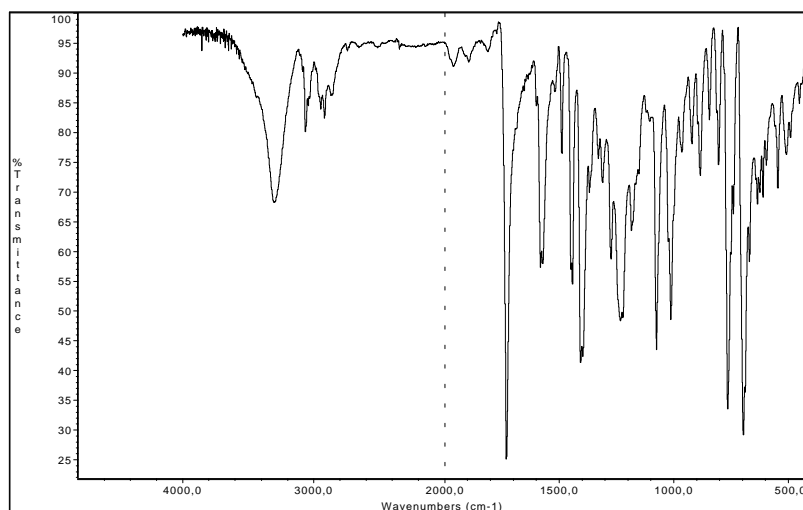
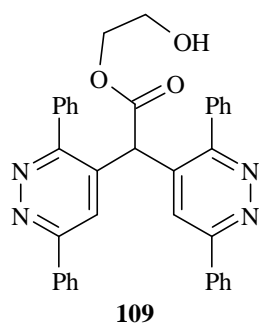
Spektrum Nr. 16: 7,8-Dihydro-1,4-diphenyl-7-phenylselenenyl-cyclopenta[d]1,2-diazepin-6(5H)-on (**91**)



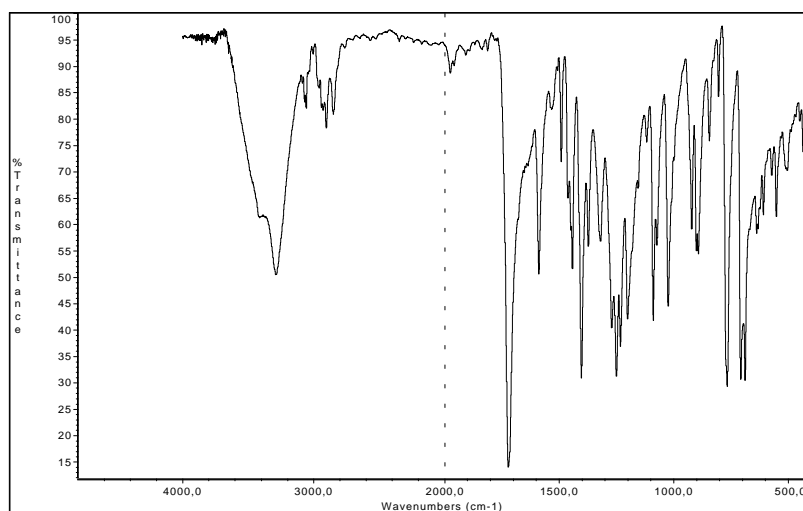
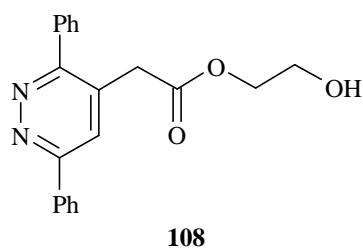
Spektrum Nr. 17: 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**)



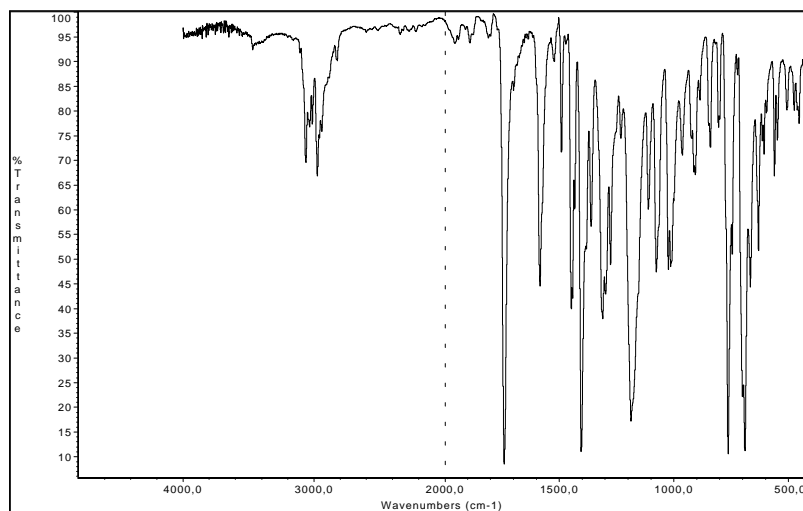
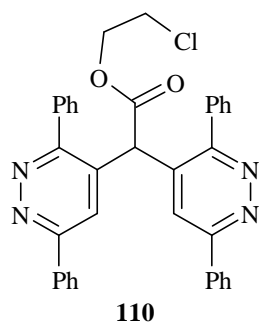
Spektrum Nr. 18: 2-[Bis(3,6-di(4-tolyl)-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103b**)



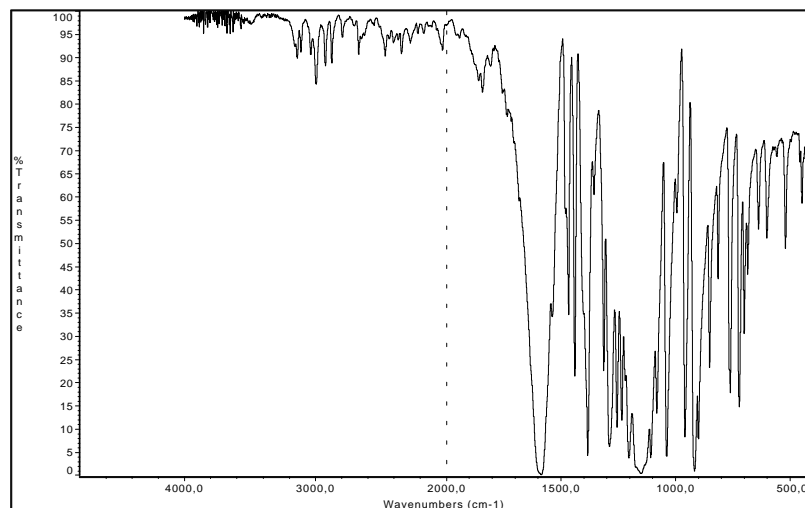
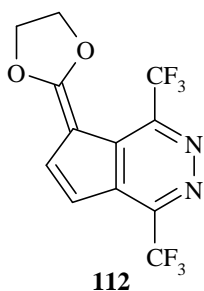
Spektrum Nr. 19: 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**109**)



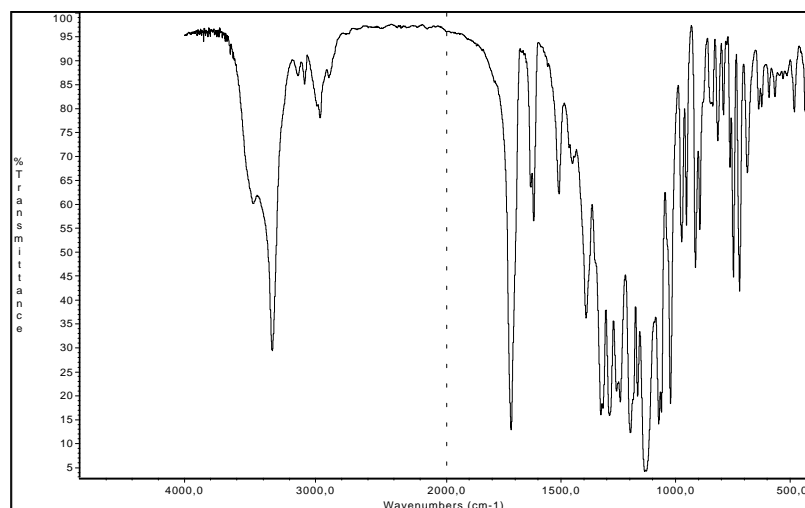
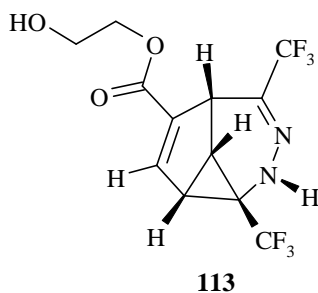
Spektrum Nr. 20: 3,6-Diphenylpyridazin-4-yl-essigsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**108**)



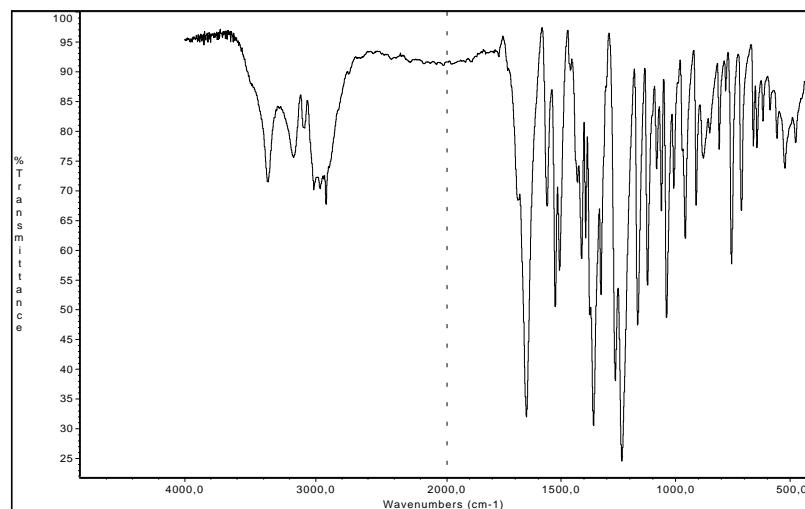
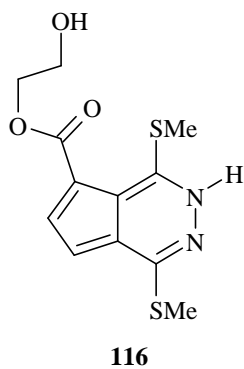
Spektrum Nr. 21: 2,2-Bis(3,6-diphenylpyridazin-4-yl)-essigsäure-(2-chlorethyl)-ester (**110**)



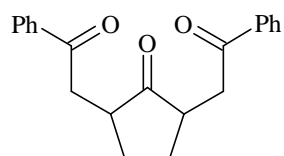
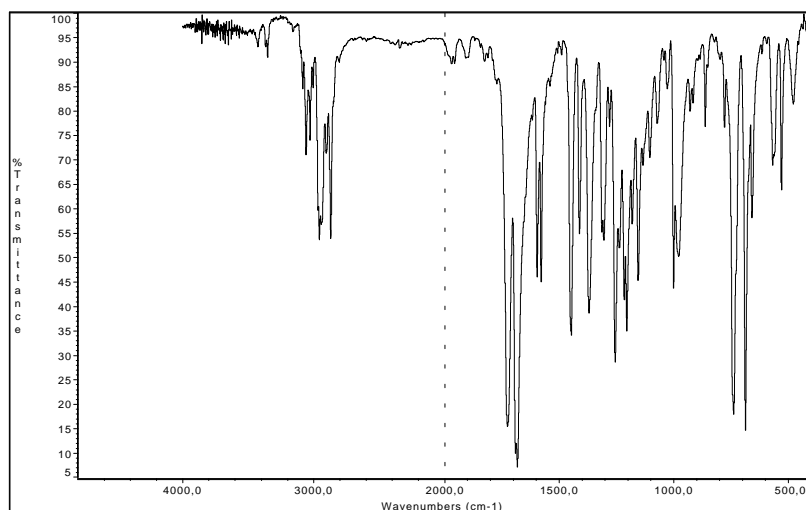
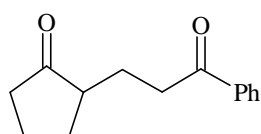
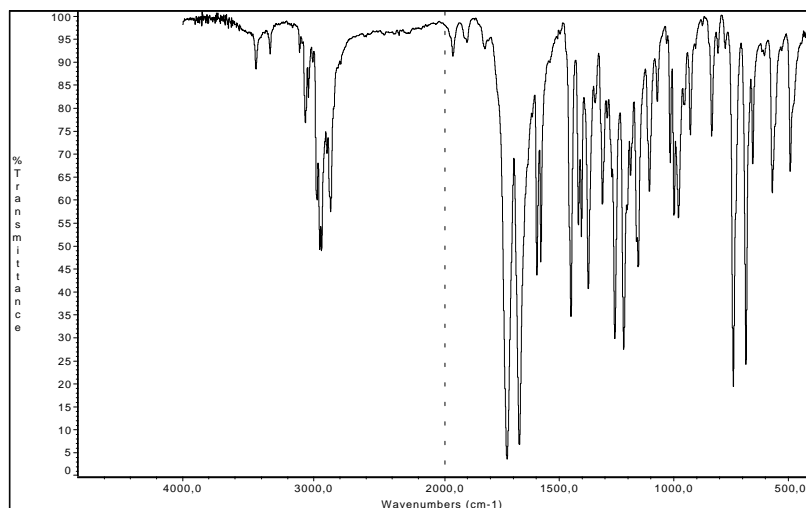
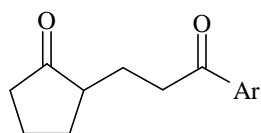
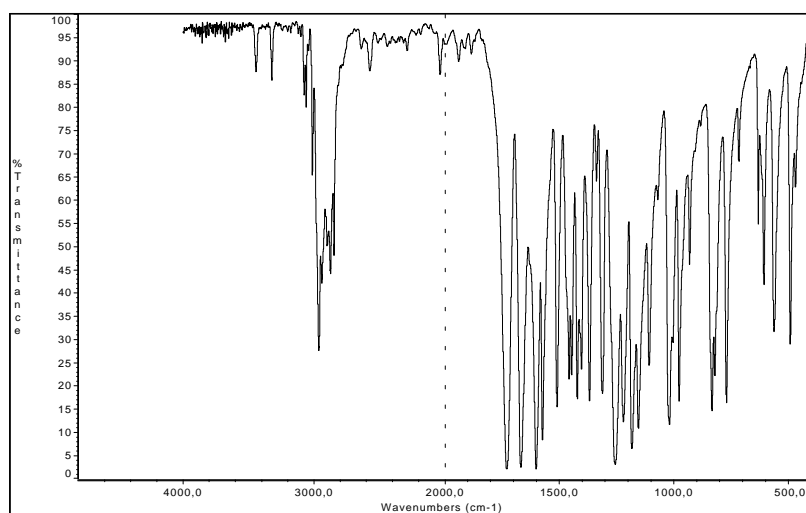
Spektrum Nr. 22: 1,4-Bis(trifluormethyl)-5-(1,3-dioxolan-2-yliden)-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin (**112**)

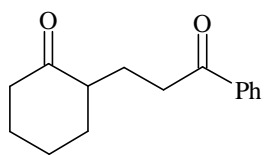
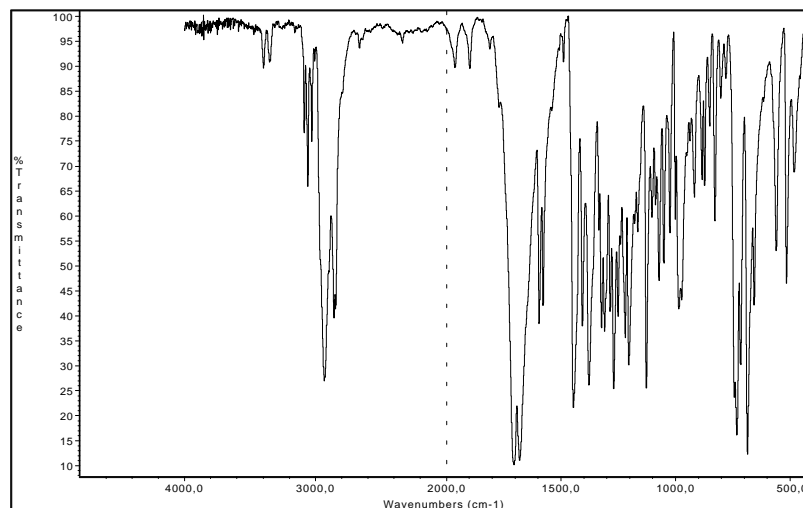
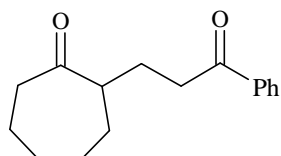
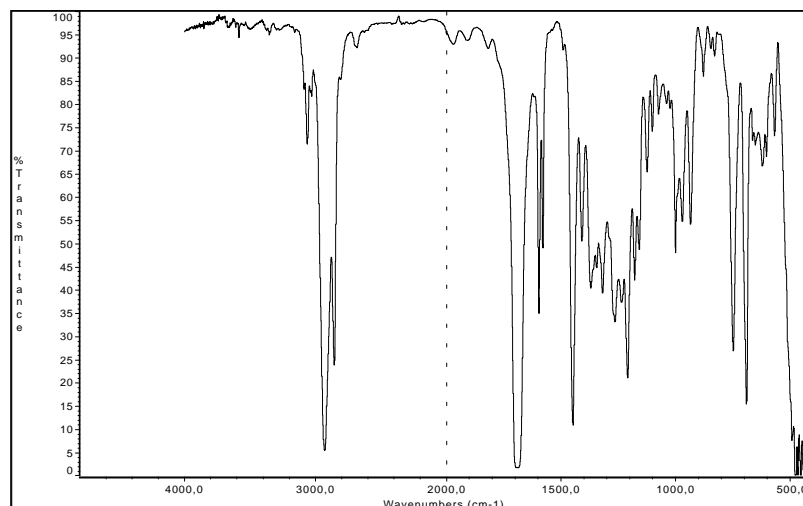
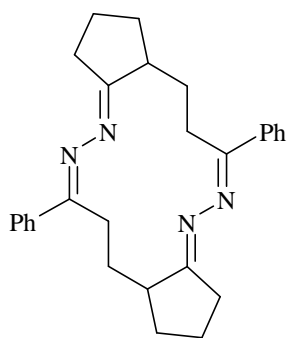
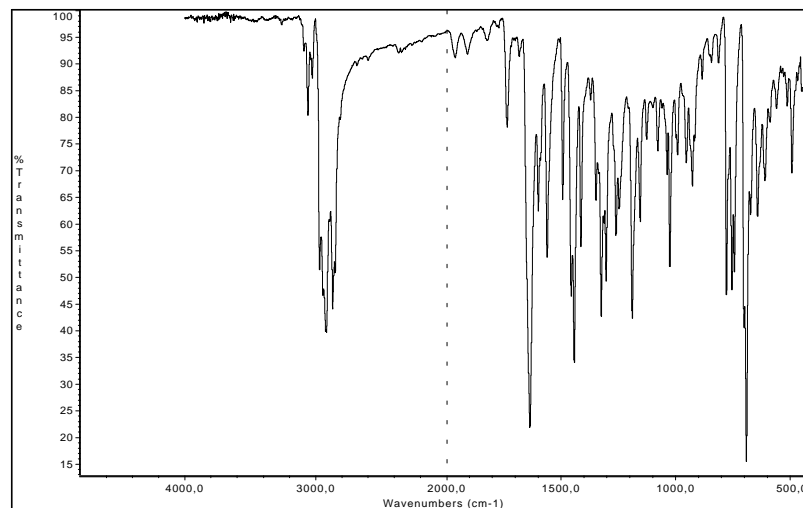


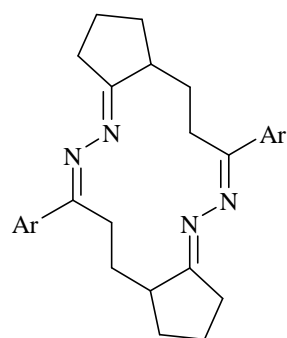
Spektrum Nr. 23: 5,8-Bis(trifluormethyl)-6,7-diaza-tricyclo[6.1.0.0^{4,9}]nona-2,5-dien-3-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**113**)



Spektrum Nr. 24: 1,4-Bis(methylthio)-3(2*H*)-cyclopenta[*d*]pyridazin-5-carbonsäure-(2-hydroxyethyl)-ester (**116**)

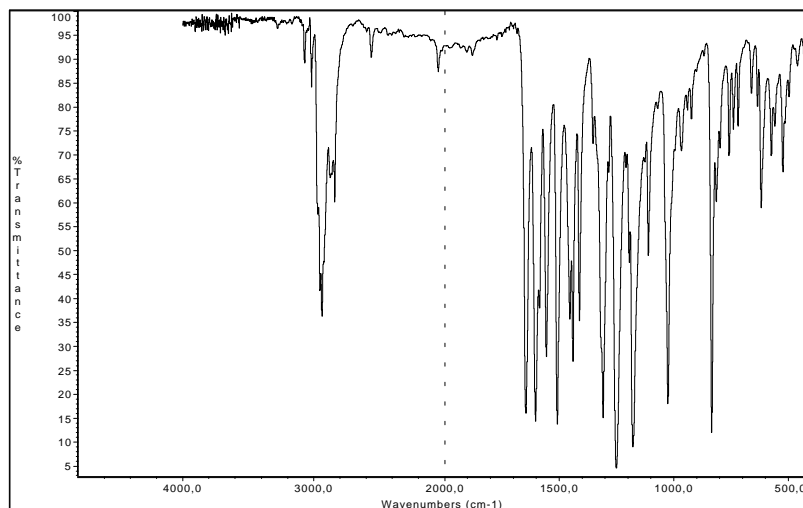
**135****Spektrum Nr. 25:** 2,5-Bis(3-oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**135**)**130****Spektrum Nr. 26:** 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclopentanon (**130**)Ar = 4-MeOC₆H₄**131****Spektrum Nr. 27:** 2-[3-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-propyl]-cyclopentanon (**131**)

**132****Spektrum Nr. 28:** 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cyclohexanon (**132**)**133****Spektrum Nr. 29:** 2-(3-Oxo-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (**133**)**137****Spektrum Nr. 30:** 6,14-Diphenyl-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (**137**)

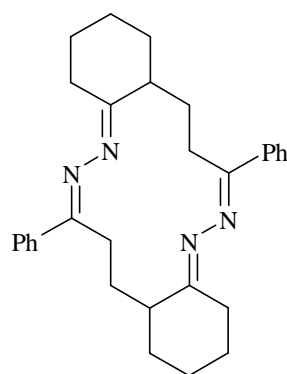


Ar = 4-MeOC₆H₄

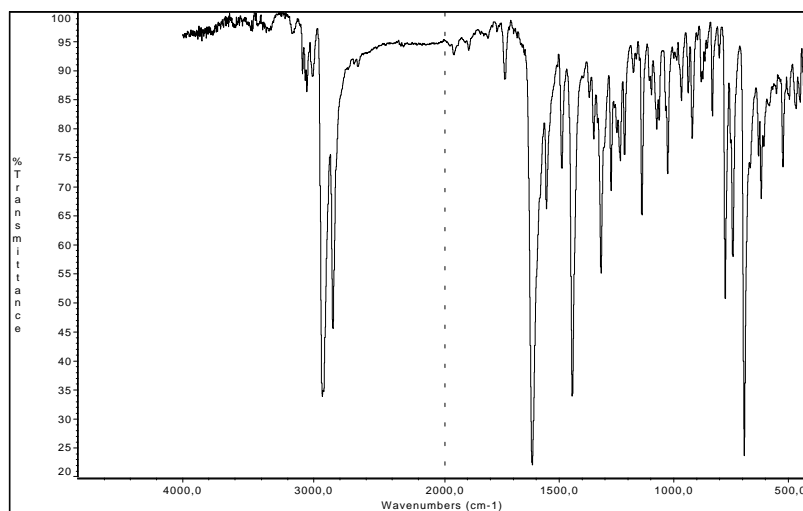
139



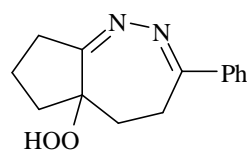
Spektrum Nr. 31: 6,14-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (**139**)



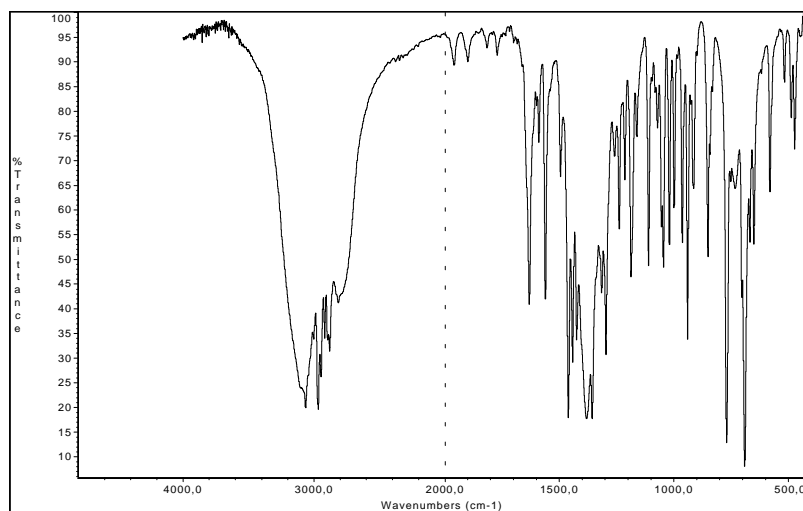
140



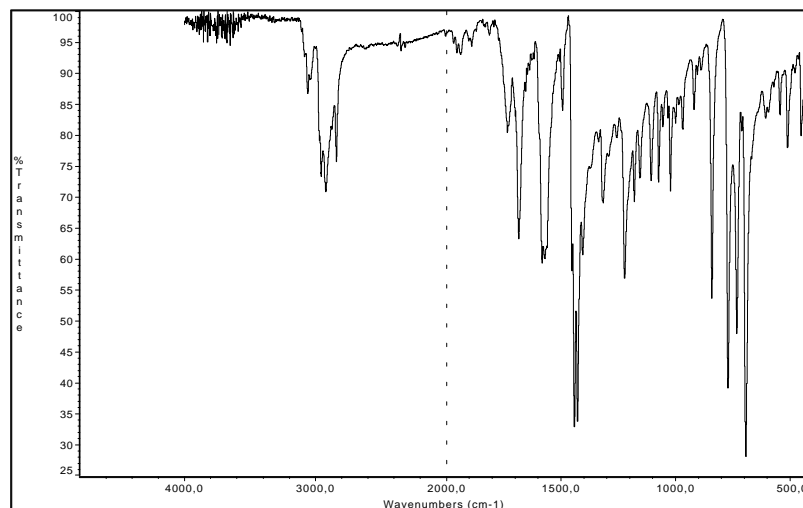
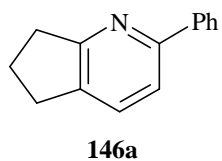
Spektrum Nr. 32: 7,16-Diphenyl-1,2,3,4,8,9,9a,10,11,12,13,17,18,18a-tetradecahydro-5,6,14,15-tetraaza-dibenzo[*a,h*]cyclotetradecen (**140**)



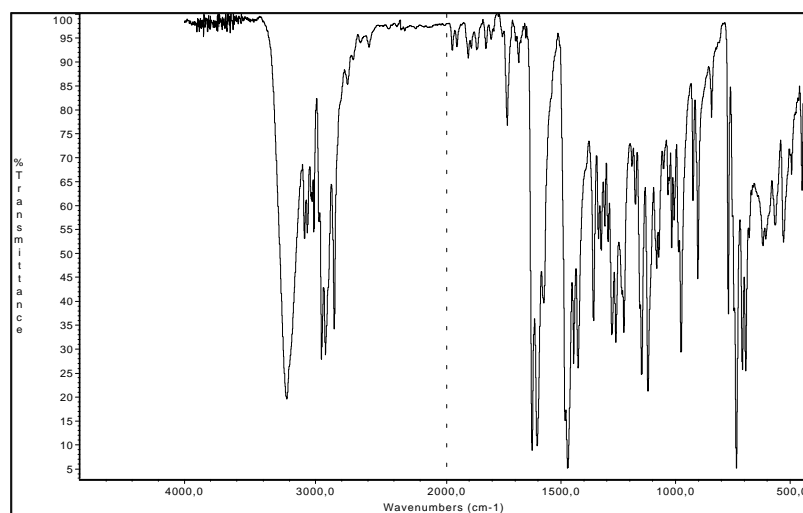
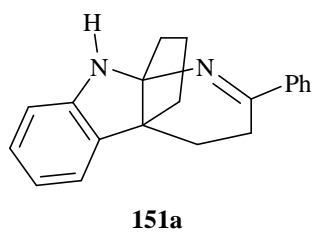
141



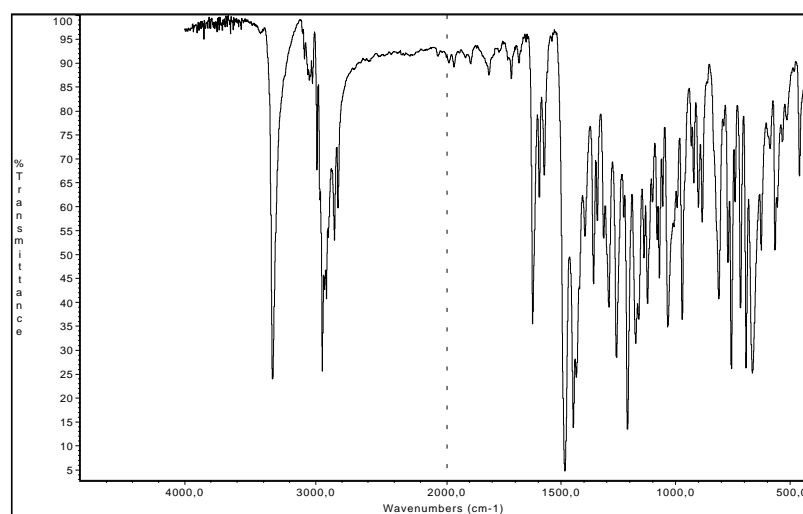
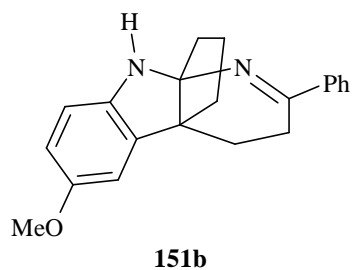
Spektrum Nr. 33: 4,5,5a,6,7,8-Hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[*c*]1,2-diazepin-5a-hydroperoxid (**141**)



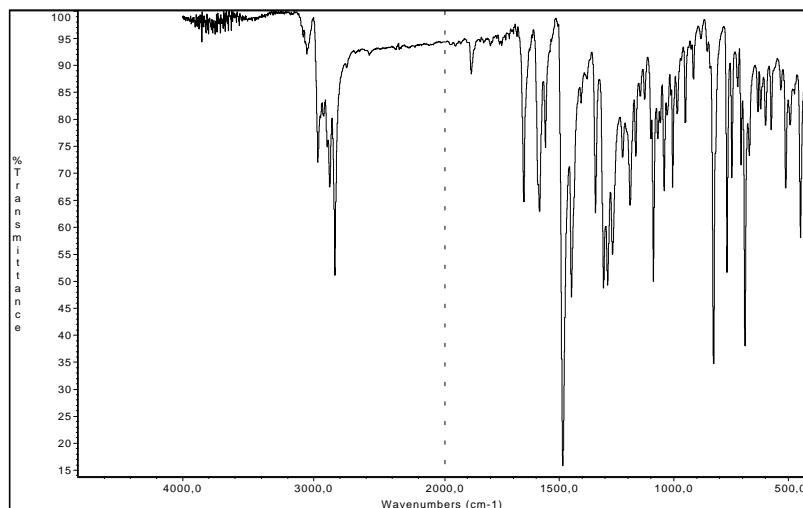
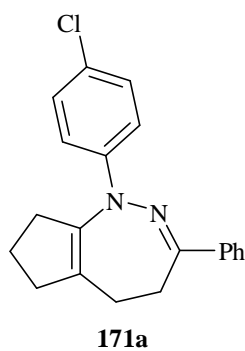
Spektrum Nr. 34: 6,7-Dihydro-2-phenyl-5H-[1]pyrindin (**146a**)



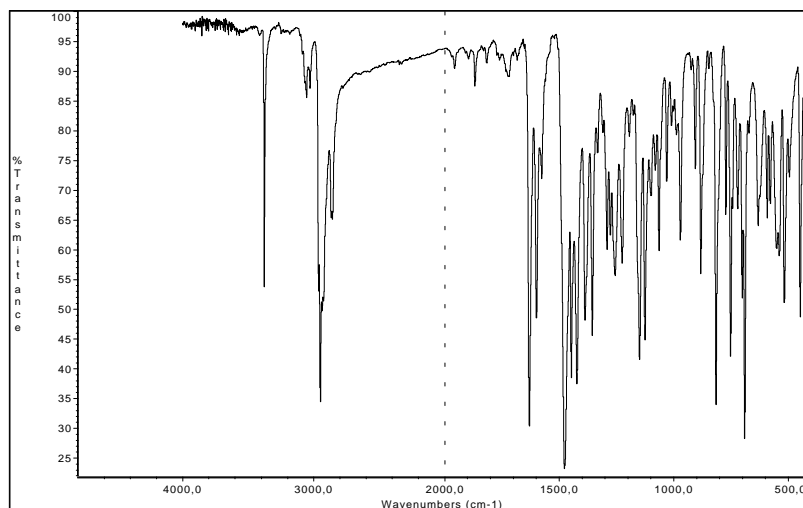
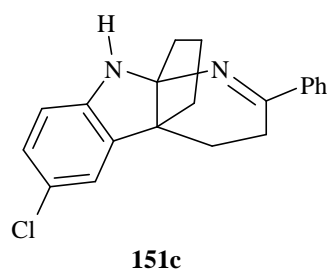
Spektrum Nr. 35: 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano-α-carbolin (**151a**)



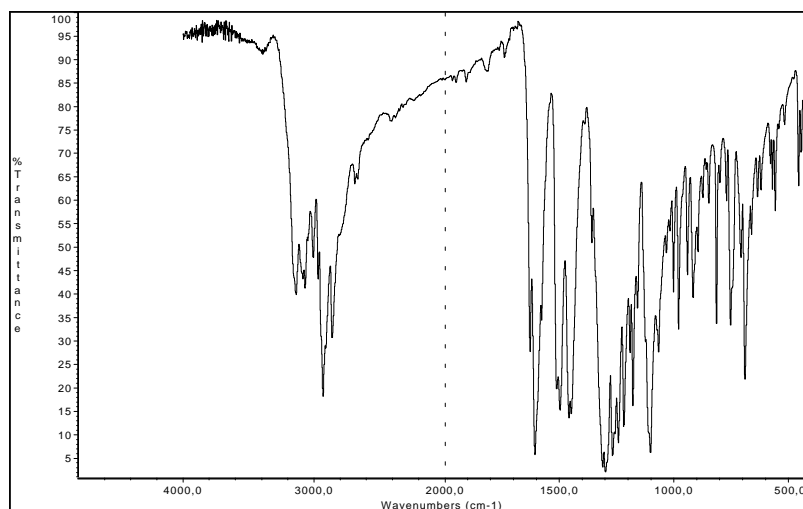
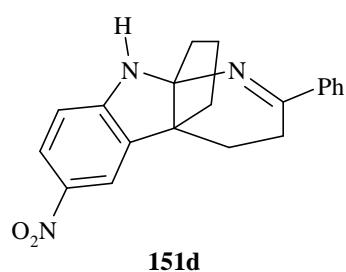
Spektrum Nr. 36: 3,4-Dihydro-6-methoxy-2-phenyl-4a,9a-propano-α-carbolin (**151b**)



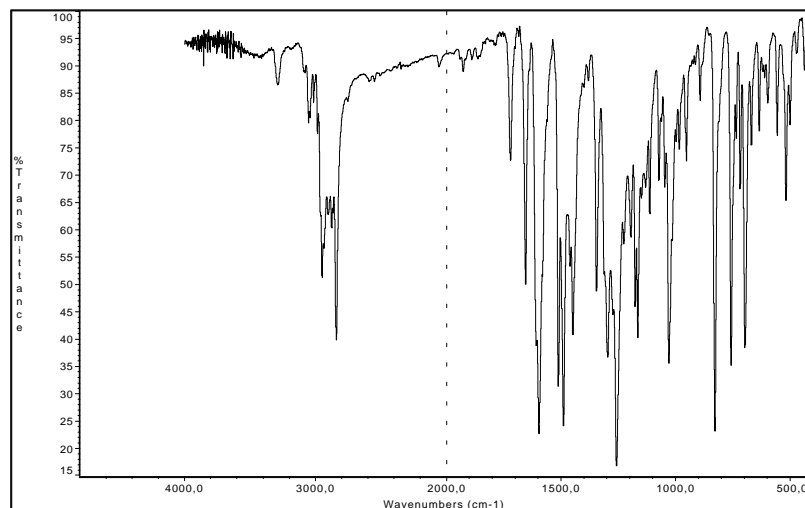
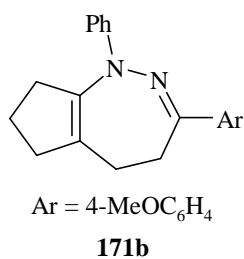
Spektrum Nr. 37: 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-phenyl-cyclopenta[c]1,2-diazepin (**171a**)



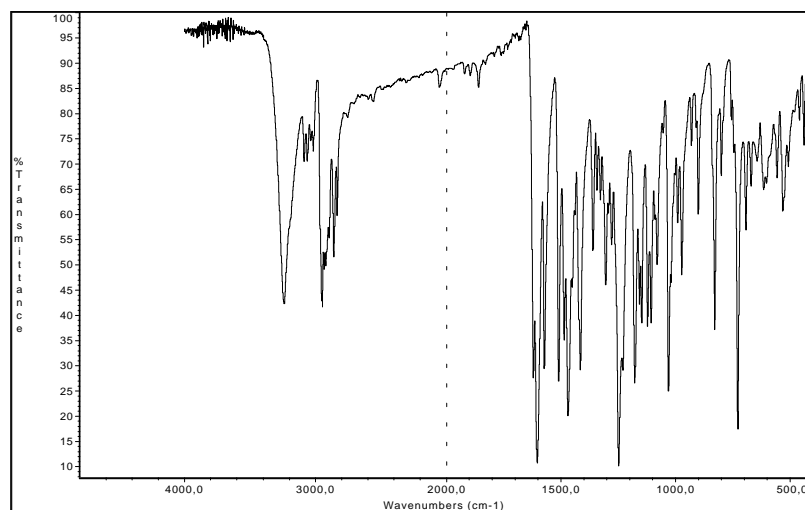
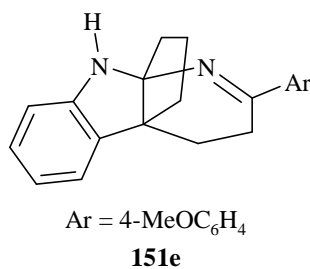
Spektrum Nr. 38: 6-Chlor-3,4-dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151c**)



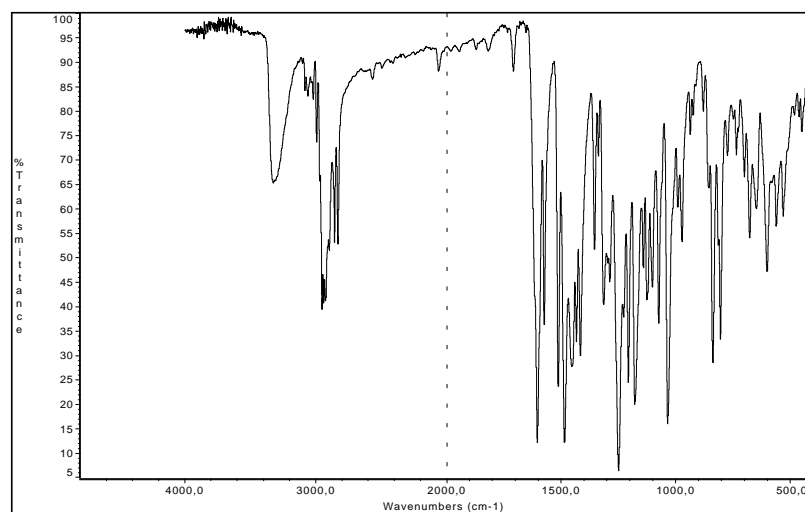
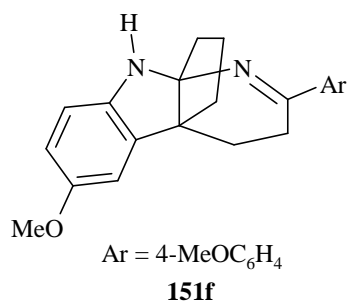
Spektrum Nr. 39: 3,4-Dihydro-6-nitro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151d**)



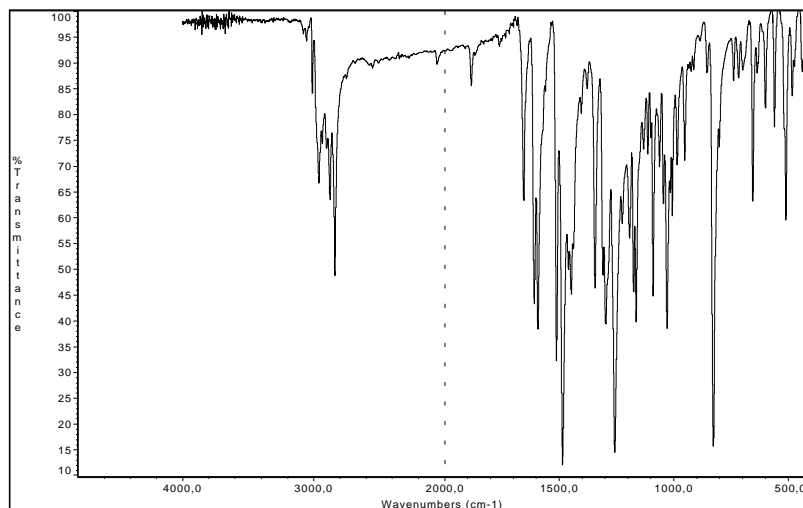
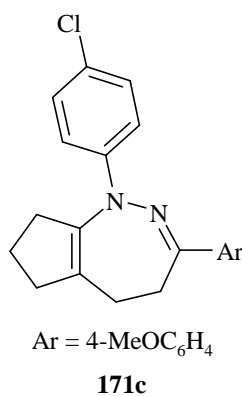
Spektrum Nr. 40: 1,4,5,6,7,8-Hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-cyclopenta[c]1,2-diazepin (**171b**)



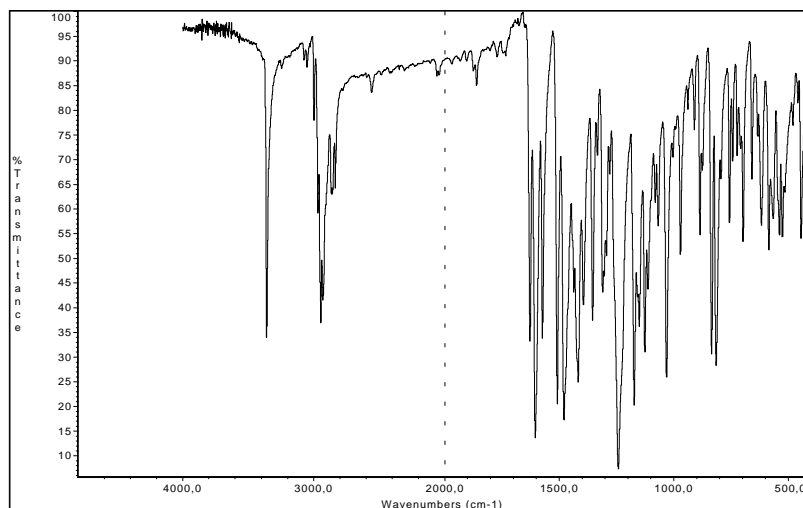
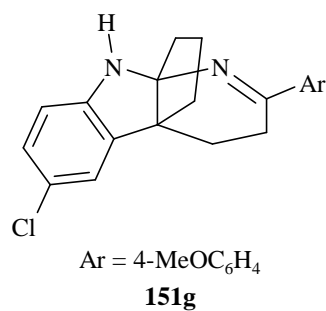
Spektrum Nr. 41: 3,4-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano-α-carbolin (**151e**)



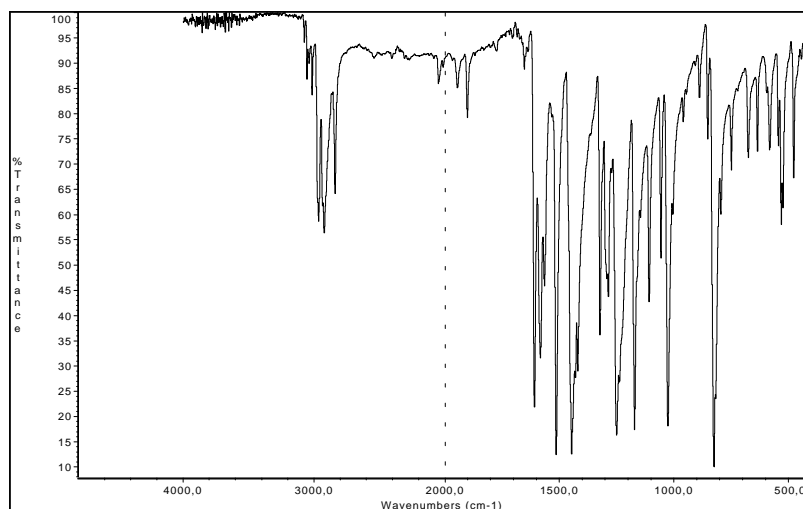
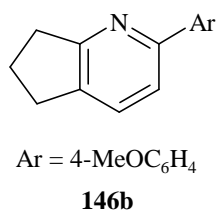
Spektrum Nr. 42: 3,4-Dihydro-6-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano-α-carbolin (**151f**)



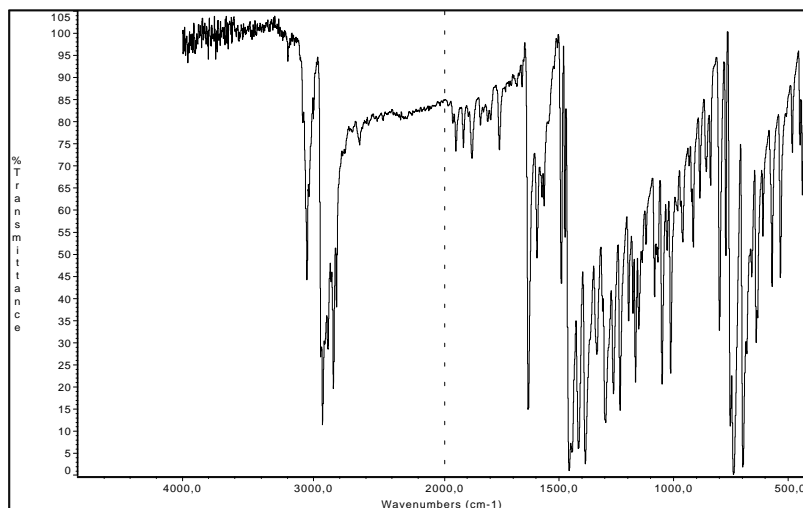
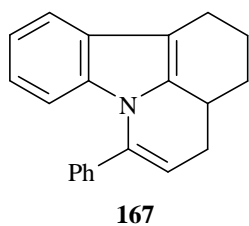
Spektrum Nr. 43: 1-(4-Chlorphenyl)-1,4,5,6,7,8-hexahydro-3-(4-methoxyphenyl)-cyclopenta[c]1,2-diazepin (**171c**)



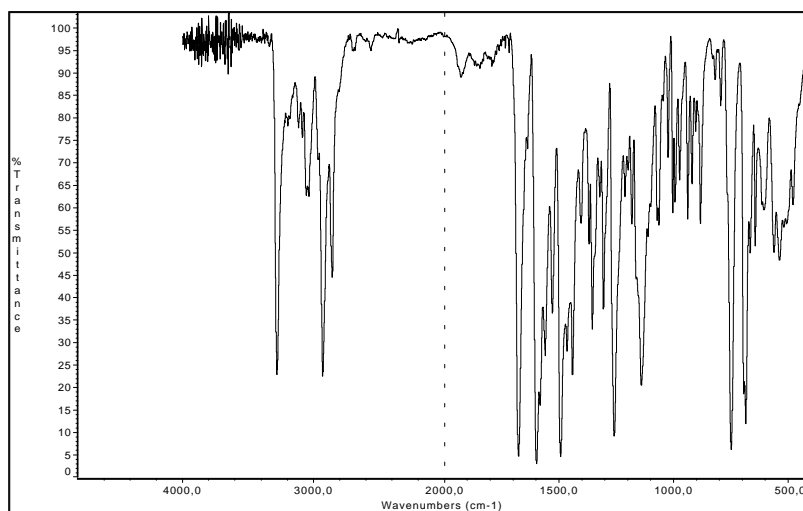
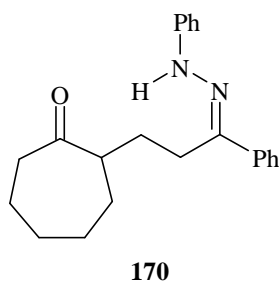
Spektrum Nr. 44: 6-Chlor-3,4-dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-4a,9a-propano-α-carbolin (**151g**)



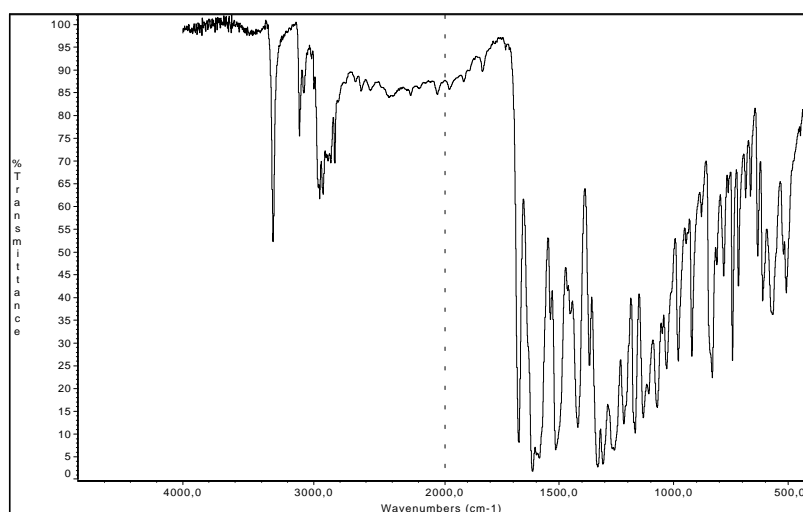
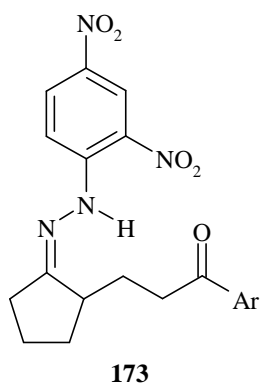
Spektrum Nr. 45: 6,7-Dihydro-2-(4-methoxyphenyl)-5H-[1]pyridin (**146b**)



Spektrum Nr. 46: 6-Phenyl-2,3,3a,4-tetrahydro-1H-pyrido[3,2,1-j,k]carbazol (**167**)



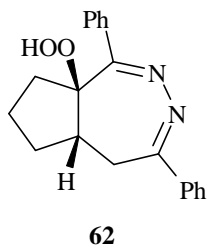
Spektrum Nr. 47: 2-(3-Phenylhydrazono-3-phenyl-propyl)-cycloheptanon (**170**)



Spektrum Nr. 48: 3-[2-(2,4-Diphenylhydrazono)cyclopentyl]-1-(4-methoxyphenyl)-propan-1-one (**173**)

Anhang 2: Röntgenstrukturanalysen

Struktur Nr. 1: 5,5a,6,7,8,8a-Hexahydro-1,4-diphenyl-cyclopenta[*d*]1,2-diazepin-8a-hydroperoxid (**62**)



Summenformel:	$C_{20}H_{20}N_2O_2$	($M = 320.42$ g/mol)
Wellenlänge:	Mo K_{α} -Strahlung (0.71093 Å)	
Kristallsystem	orthorombisch	
Raumgruppe:	<i>Pbca</i>	
Gitterkonstanten:	$a = 9.100$ (2) Å $b = 20.050$ (4) Å $c = 18.451$ (2) Å	$\alpha = 90^{\circ}$ $\beta = 90^{\circ}$ $\gamma = 90^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle:	3366.5 Å ³	
Moleküleinheiten pro Elementarzelle:	8	
Dichte (berechnet)	1.264 g/cm ³	
Vermessene Reflexe:	3303	
R-Faktor:	0.0391	
R_w -Faktor:	0.0901	
Strukturlösung:	SHELXS-86	
Datenreduktion:	Stoe X-RED	
Auswertung und Verfeinerung:	SHELXL-93	

Bemerkungen: Alle H-Atome wurden aus Differenzfouriersynthese gefunden und verfeinert.

Intermolekulare H-Brücke: N(2)-O(2)#1 = 2.78 Å,
 N(2)-H(2O)#1 = 1.85 Å, O(2)-H(2O) = 0.95 Å,
 N(2)-H(2O)#1-O(2) = 165°.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å]

C(1)-N(1)	1.280(3)	C(10)-H(10)	0.93(3)
C(1)-C(15)	1.479(3)	C(11)-C(12)	1.387(5)
C(1)-C(2)	1.500(3)	C(11)-H(11)	0.96(3)
C(2)-C(3)	1.529(3)	C(12)-C(13)	1.358(4)
C(2)-H(2A)	0.97(2)	C(12)-H(12)	0.96(3)
C(2)-H(2B)	0.97(3)	C(13)-C(14)	1.374(4)
C(3)-C(4)	1.523(4)	C(13)-H(13)	1.02(4)
C(3)-C(7)	1.565(3)	C(14)-H(14)	0.94(2)
C(3)-H(3)	1.01(3)	C(15)-C(20)	1.381(3)
C(4)-C(5)	1.515(4)	C(15)-C(16)	1.387(3)
C(4)-H(4A)	0.94(3)	C(16)-C(17)	1.373(4)
C(4)-H(4B)	0.99(3)	C(16)-H(16)	0.97(2)
C(5)-C(6)	1.508(4)	C(17)-C(18)	1.368(4)
C(5)-H(5A)	0.95(3)	C(17)-H(17)	1.01(3)
C(5)-H(5B)	1.05(3)	C(18)-C(19)	1.363(4)
C(6)-C(7)	1.531(3)	C(18)-H(18)	0.92(2)
C(6)-H(6A)	1.01(3)	C(19)-C(20)	1.381(4)
C(6)-H(6B)	0.97(3)	C(19)-H(19)	1.00(3)
C(7)-O(1)	1.440(3)	C(20)-H(20)	0.96(2)
C(7)-C(8)	1.532(3)	N(1)-N(2)	1.402(2)
C(8)-N(2)	1.279(3)	N(1)-H(20)#1	2.55(3)
C(8)-C(9)	1.493(3)	N(2)-H(20)#1	1.85(3)
C(9)-C(10)	1.383(3)	O(1)-O(2)	1.473(2)
C(9)-C(14)	1.391(4)	O(2)-H(20)	0.95(3)
C(10)-C(11)	1.372(4)		

Tabelle 2: Bindungswinkel [°]

N(1)-C(1)-C(15)	116.2(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.1(3)
N(1)-C(1)-C(2)	122.2(2)	C(11)-C(10)-H(10)	124(2)
C(15)-C(1)-C(2)	121.5(2)	C(9)-C(10)-H(10)	116(2)
C(1)-C(2)-C(3)	108.9(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.5(3)
C(1)-C(2)-H(2A)	112.5(12)	C(10)-C(11)-H(11)	119(2)
C(3)-C(2)-H(2A)	109.9(12)	C(12)-C(11)-H(11)	121(2)
C(1)-C(2)-H(2B)	107(2)	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(3)
C(3)-C(2)-H(2B)	111(2)	C(13)-C(12)-H(12)	120(2)
H(2A)-C(2)-H(2B)	108(2)	C(11)-C(12)-H(12)	120(2)
C(4)-C(3)-C(2)	115.4(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.7(3)
C(4)-C(3)-C(7)	104.9(2)	C(12)-C(13)-H(13)	122(2)
C(2)-C(3)-C(7)	114.5(2)	C(14)-C(13)-H(13)	117(2)
C(4)-C(3)-H(3)	108.9(13)	C(13)-C(14)-C(9)	120.3(3)
C(2)-C(3)-H(3)	107.7(13)	C(13)-C(14)-H(14)	123(2)
C(7)-C(3)-H(3)	104.9(14)	C(9)-C(14)-H(14)	116(2)
C(5)-C(4)-C(3)	103.3(2)	C(20)-C(15)-C(16)	117.9(2)
C(5)-C(4)-H(4A)	113(2)	C(20)-C(15)-C(1)	122.0(2)
C(3)-C(4)-H(4A)	112(2)	C(16)-C(15)-C(1)	120.0(2)
C(5)-C(4)-H(4B)	109(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.8(3)
C(3)-C(4)-H(4B)	109(2)	C(17)-C(16)-H(16)	120.9(13)
H(4A)-C(4)-H(4B)	111(3)	C(15)-C(16)-H(16)	118.3(13)
C(6)-C(5)-C(4)	102.0(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120.0(3)
C(6)-C(5)-H(5A)	112.0(14)	C(18)-C(17)-H(17)	123.3(14)
C(4)-C(5)-H(5A)	117(2)	C(16)-C(17)-H(17)	116.6(14)
C(6)-C(5)-H(5B)	108(2)	C(19)-C(18)-C(17)	120.5(3)
C(4)-C(5)-H(5B)	108(2)	C(19)-C(18)-H(18)	119(2)
H(5A)-C(5)-H(5B)	110(2)	C(17)-C(18)-H(18)	120(2)
C(5)-C(6)-C(7)	105.7(2)	C(18)-C(19)-C(20)	119.5(3)
C(5)-C(6)-H(6A)	117(2)	C(18)-C(19)-H(19)	123(2)
C(7)-C(6)-H(6A)	109(2)	C(20)-C(19)-H(19)	118(2)
C(5)-C(6)-H(6B)	109(2)	C(19)-C(20)-C(15)	121.2(3)
C(7)-C(6)-H(6B)	109(2)	C(19)-C(20)-H(20)	120.6(14)
H(6A)-C(6)-H(6B)	106(2)	C(15)-C(20)-H(20)	118.2(14)
O(1)-C(7)-C(6)	110.8(2)	C(1)-N(1)-N(2)	117.7(2)

O(1)-C(7)-C(8)	109.6(2)	C(1)-N(1)-H(2O)#1	125.4(8)
C(6)-C(7)-C(8)	114.9(2)	N(2)-N(1)-H(2O)#1	45.1(7)
O(1)-C(7)-C(3)	102.6(2)	C(8)-N(2)-N(1)	123.6(2)
C(6)-C(7)-C(3)	104.5(2)	C(8)-N(2)-H(2O)#1	133.8(10)
C(8)-C(7)-C(3)	113.7(2)	N(1)-N(2)-H(2O)#1	102.4(10)
N(2)-C(8)-C(9)	113.9(2)	C(7)-O(1)-O(2)	107.2(2)
N(2)-C(8)-C(7)	125.2(2)	O(1)-O(2)-H(2O)	97(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.8(2)	N(1)-H(2O)#1-O(2)#1	134(2)
C(10)-C(9)-C(14)	118.9(2)	N(2)-H(2O)#1-O(2)#1	165(3)
C(10)-C(9)-C(8)	122.0(2)	C(14)-C(9)-C(8)	119.1(2)

Tabelle 3: Diederwinkeln[°]

N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	67.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.5(5)
C(15)-C(1)-C(2)-C(3)	-109.3(2)	C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	-0.2(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	176.0(2)	C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	0.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(7)	-62.1(3)	C(8)-C(9)-C(14)-C(13)	-179.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	159.5(3)	N(1)-C(1)-C(15)-C(20)	-144.6(2)
C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	32.5(3)	C(2)-C(1)-C(15)-C(20)	32.4(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-44.4(3)	N(1)-C(1)-C(15)-C(16)	34.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	39.3(3)	C(2)-C(1)-C(15)-C(16)	-148.7(2)
C(5)-C(6)-C(7)-O(1)	90.9(3)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	0.2(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-144.3(2)	C(1)-C(15)-C(16)-C(17)	-178.7(2)
C(4)-C(3)-C(7)-O(1)	-19.0(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.5(4)
C(2)-C(3)-C(7)-O(1)	-124.1(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.1(4)
C(2)-C(3)-C(7)-O(1)	108.4(2)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.0(4)
C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	-8.4(3)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	1.7(4)
C(2)-C(3)-C(7)-C(6)	-135.9(2)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	-1.3(4)
C(4)-C(3)-C(7)-C(8)	117.7(2)	C(1)-C(15)-C(20)-C(19)	177.6(2)
C(2)-C(3)-C(7)-C(8)	-9.8(3)	C(15)-C(1)-N(1)-N(2)	-169.4(2)
O(1)-C(7)-C(8)-N(2)	-63.5(3)	C(2)-C(1)-N(1)-N(2)	13.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)-N(2)	171.1(2)	C(15)-C(1)-N(1)-H(2O)#1	-116.6(9)
C(3)-C(7)-C(8)-N(2)	50.7(3)	C(2)-C(1)-N(1)-H(2O)#1	66.4(9)
O(1)-C(7)-C(8)-C(9)	120.6(2)	C(9)-C(8)-N(2)-N(1)	-179.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-4.9(3)	C(7)-C(8)-N(2)-N(1)	4.5(3)
C(3)-C(7)-C(8)-C(9)	-125.3(2)	C(9)-C(8)-N(2)-H(2O)#1	7.0(14)
N(2)-C(8)-C(9)-C(10)	123.0(2)	C(7)-C(8)-N(2)-H(2O)#1	-169.2(14)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-60.6(3)	C(1)-N(1)-N(2)-C(8)	-61.6(3)
N(2)-C(8)-C(9)-C(14)	-57.0(3)	H(2O)#1-N(1)-N(2)-C(8)	-175.3(11)
C(7)-C(8)-C(9)-C(14)	119.4(2)	C(1)-N(1)-N(2)-H(2O)#1	113.7(11)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.2(4)	H(2O)#1-N(1)-N(2)-H(2O)#1	0.000(12)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	179.7(2)	C(6)-C(7)-O(1)-O(2)	69.4(2)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.5(4)	C(8)-C(7)-O(1)-O(2)	-58.4(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.9(5)	C(3)-C(7)-O(1)-O(2)	-179.5(2)

Tabelle 4: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und gemittelte Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

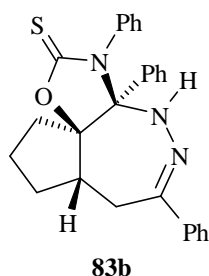
	x	y	z	U (eq)
C(1)	-2383(2)	1693(1)	7530(1)	41(1)
C(2)	-3126(3)	1578(1)	6815(1)	47(1)
C(3)	-2082(3)	1785(1)	6206(1)	45(1)
C(4)	-2637(4)	1653(2)	5441(2)	67(1)
C(5)	-1719(4)	2121(2)	4980(2)	65(1)
C(6)	-1763(3)	2756(1)	5418(1)	47(1)
C(7)	-1647(2)	2540(1)	6211(1)	39(1)
C(8)	-2543(3)	2961(1)	6744(1)	38(1)
C(9)	-3350(3)	3566(1)	6494(1)	41(1)
C(10)	-2634(4)	4104(1)	6184(1)	53(1)
C(11)	-3419(4)	4650(1)	5958(2)	68(1)
C(12)	-4935(4)	4666(2)	6032(2)	73(1)
C(13)	-5641(4)	4141(2)	6339(2)	69(1)

	x	y	z	U (eq)
C(14)	-4870(3)	3592(1)	6573(1)	54(1)
C(15)	-1887(2)	1131(1)	7988(1)	41(1)
C(16)	-1877(3)	1194(1)	8737(1)	51(1)
C(17)	-1393(3)	682(1)	9169(2)	60(1)
C(18)	-902(3)	102(2)	8862(2)	61(1)
C(19)	-890(3)	27(1)	8128(2)	63(1)
C(20)	-1400(3)	537(1)	7694(2)	56(1)
N(1)	-2083(2)	2279(1)	7764(1)	43(1)
N(2)	-2746(2)	2821(1)	7413(1)	41(1)
O(1)	-134(2)	2521(1)	6441(1)	49(1)
O(2)	389(2)	3215(1)	6471(1)	55(1)
H(2A)	-3427(24)	1117(11)	6749(11)	42(6)
H(2B)	-4005(31)	1849(12)	6815(13)	57(7)
H(3)	-1132(29)	1538(11)	6279(12)	57(7)
H(4A)	-2522(32)	1206(14)	5307(14)	76(8)
H(4B)	-3679(38)	1786(16)	5406(17)	96(11)
H(5A)	-2026(27)	2190(11)	4493(14)	58(7)
H(5B)	-633(40)	1943(14)	4989(16)	97(11)
H(6A)	-983(31)	3101(13)	5311(14)	73(8)
H(6B)	-2705(32)	2974(12)	5342(13)	60(8)
H(10)	-1613(33)	4069(11)	6148(14)	62(8)
H(11)	-2905(29)	5018(13)	5749(13)	66(8)
H(12)	-5482(33)	5048(14)	5867(14)	77(9)
H(13)	-6759(44)	4128(16)	6389(18)	111(12)
H(14)	-5324(29)	3205(12)	6757(13)	58(7)
H(16)	-2248(25)	1602(11)	8946(11)	47(6)
H(17)	-1413(30)	762(11)	9707(15)	68(8)
H(18)	-609(28)	-249(12)	9150(13)	59(8)
H(19)	-561(30)	-393(13)	7883(14)	71(8)
H(20)	-1427(27)	487(11)	7174(14)	55(7)
H(20)	1030(40)	3160(15)	6874(17)	101(11)

Tabelle 5: Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(1)	48(1)	42(1)	0(1)	6(1)	-6(1)
C(2)	41(2)	47(2)	54(2)	1(1)	-6(1)	-11(1)
C(3)	43(2)	46(1)	45(1)	-2(1)	-6(1)	2(1)
C(4)	95(3)	58(2)	48(2)	-7(1)	-15(2)	-7(2)
C(5)	86(2)	70(2)	40(2)	0(1)	-1(2)	4(2)
C(6)	45(2)	55(2)	42(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(7)	28(1)	49(1)	38(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(8)	29(1)	43(1)	42(1)	1(1)	-2(1)	-6(1)
C(9)	39(2)	46(1)	38(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(10)	54(2)	48(2)	58(2)	4(1)	9(2)	-1(1)
C(11)	94(3)	45(2)	65(2)	5(1)	8(2)	3(2)
C(12)	86(3)	64(2)	69(2)	-4(2)	-14(2)	31(2)
C(13)	50(2)	74(2)	84(2)	-2(2)	-5(2)	17(2)
C(14)	43(2)	55(2)	64(2)	1(1)	1(1)	3(1)
C(15)	35(1)	45(1)	44(1)	0(1)	2(1)	-8(1)
C(16)	55(2)	50(2)	48(2)	3(1)	8(1)	1(1)
C(17)	65(2)	67(2)	47(2)	9(2)	0(2)	2(2)
C(18)	57(2)	56(2)	70(2)	16(2)	-3(2)	3(2)
C(19)	70(2)	48(2)	70(2)	-1(2)	-1(2)	4(2)
C(20)	64(2)	54(2)	51(2)	-5(1)	0(1)	-4(1)
N(1)	41(1)	46(1)	40(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
N(2)	39(1)	44(1)	41(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
O(1)	34(1)	52(1)	59(1)	-1(1)	-3(1)	1(1)
O(2)	42(1)	55(1)	66(1)	11(1)	-9(1)	-13(1)

Struktur Nr. 2: 3,3a,6-Triphenyl-3,3a,4,7,7a,8,9,10-octahydro-cyclopenta[*d*]1,3-oxazolo
[4,5-*c*]1,2-diazepin-2-thion (**83b**)



Summenformel: $C_{27}H_{25}N_3OS$ (M = 439.56 g/mol)

Wellenlänge: Mo K_{α} -Strahlung (0.71093 Å)

Kristallsystem monoklin

Raumgruppe: $C2/c$

Gitterkonstanten: $a = 16.420(3) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 16.335(3) \text{ Å}$ $\beta = 94.65(2)^\circ$
 $c = 16.610(3) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$

Volumen der Elementarzelle: $4440.5(16) \text{ Å}^3$

Moleküleinheiten pro Elementarzelle: 8

Dichte (berechnet) 1.315 g/cm^3

Vermessene Reflexe: 4776

R-Faktor: 0.0580

R_w -Faktor: 0.1357

Strukturlösung: SHELXS-86

Datenreduktion: Stoe X-RED

Auswertung und Verfeinerung: SHELXL-93

Bemerkungen: Alle H-Atome wurden aus Differenzfouriersynthese gefunden und verfeinert.

Intermolekulare H-Brücke: N(3)-N(2)#1 = 3.23 Å,
 N(3)-H(2N)#1 = 2.52 Å, N(2)-H(2N) = 0.79 Å,
 N(3)-H(2N)#1-N(2) = 151°.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å]

C(1)-O(1)	1.342(4)	C(12)-H(12)	0.9300
C(1)-N(1)	1.352(4)	C(13)-C(14)	1.361(7)
C(1)-S(1)	1.638(4)	C(13)-H(13)	0.9300
C(2)-N(2)	1.460(4)	C(14)-C(15)	1.377(7)
C(2)-N(1)	1.494(4)	C(14)-H(14)	0.9300
C(2)-C(22)	1.520(5)	C(15)-H(15)	0.9300
C(2)-C(3)	1.562(5)	C(16)-C(17)	1.367(5)
C(3)-O(1)	1.467(4)	C(16)-C(21)	1.374(5)
C(3)-C(4)	1.518(5)	C(16)-N(1)	1.440(4)
C(3)-C(7)	1.534(5)	C(17)-C(18)	1.383(6)
C(4)-C(5)	1.513(5)	C(17)-H(17)	0.9300
C(4)-H(4A)	0.9700	C(18)-C(19)	1.368(7)
C(4)-H(4B)	0.9700	C(18)-H(18)	0.9300
C(5)-C(6)	1.468(6)	C(19)-C(20)	1.370(7)
C(5)-H(5A)	0.9700	C(19)-H(19)	0.9300
C(5)-H(5B)	0.9700	C(20)-C(21)	1.383(6)
C(6)-C(7)	1.538(5)	C(20)-H(20)	0.9300
C(6)-H(6A)	0.9700	C(21)-H(21)	0.9300
C(6)-H(6B)	0.9700	C(22)-C(23)	1.386(5)
C(7)-C(8)	1.522(5)	C(22)-C(27)	1.401(5)
C(7)-H(7)	0.9800	C(23)-C(24)	1.379(6)
C(8)-C(9)	1.500(5)	C(23)-H(23)	0.9300
C(8)-H(8A)	0.9700	C(24)-C(25)	1.381(6)
C(8)-H(8B)	0.9700	C(24)-H(24)	0.9300
C(9)-N(3)	1.281(4)	C(25)-C(26)	1.355(6)
C(9)-C(10)	1.484(5)	C(25)-H(25)	0.9300
C(10)-C(15)	1.374(6)	C(26)-C(27)	1.373(5)
C(10)-C(11)	1.395(6)	C(26)-H(26)	0.9300
C(11)-C(12)	1.377(6)	N(2)-N(3)	0.9300
C(11)-H(11)	0.9300	N(2)-N(3)	1.416(4)
C(12)-C(13)	1.370(8)	N(2)-H(2N)	0.79(4)

Tabelle 2: Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)-N(1)	109.2(3)	C(13)-C(12)-H(12)	119.6
O(1)-C(1)-S(1)	121.9(3)	C(11)-C(12)-H(12)	119.6
N(1)-C(1)-S(1)	128.9(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118.4(5)
N(2)-C(2)-N(1)	112.3(3)	C(14)-C(13)-H(13)	120.8
N(2)-C(2)-C(22)	107.0(3)	C(12)-C(13)-H(13)	120.8
N(1)-C(2)-C(22)	112.4(3)	C(13)-C(14)-C(15)	121.3(5)
N(2)-C(2)-C(3)	116.9(3)	C(13)-C(14)-H(14)	119.4
N(1)-C(2)-C(3)	99.1(2)	C(15)-C(14)-H(14)	119.4
C(22)-C(2)-C(3)	109.2(3)	C(10)-C(15)-C(14)	121.5(5)
O(1)-C(3)-C(4)	106.3(3)	C(10)-C(15)-H(15)	119.2
O(1)-C(3)-C(7)	106.3(3)	C(14)-C(15)-H(15)	119.2
C(4)-C(3)-C(7)	104.0(3)	C(17)-C(16)-C(21)	120.6(4)
O(1)-C(3)-C(2)	101.6(3)	C(17)-C(16)-N(1)	121.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	117.6(3)	C(21)-C(16)-N(1)	118.3(3)
C(7)-C(3)-C(2)	119.9(3)	C(16)-C(17)-C(18)	119.4(4)
C(5)-C(4)-C(3)	104.5(3)	C(16)-C(17)-H(17)	120.3
C(5)-C(4)-H(4A)	110.8	C(18)-C(17)-H(17)	120.3
C(3)-C(4)-H(4A)	110.8	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(5)
C(5)-C(4)-H(4B)	110.8	C(19)-C(18)-H(18)	120.0
C(3)-C(4)-H(4B)	110.8	C(17)-C(18)-H(18)	120.0
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.9	C(18)-C(19)-C(20)	120.6(4)
C(6)-C(5)-C(4)	106.6(3)	C(18)-C(19)-H(19)	119.7
C(6)-C(5)-H(5A)	110.4	C(20)-C(19)-H(19)	119.7
C(6)-C(5)-H(5B)	110.4	C(19)-C(20)-C(21)	119.4(4)
C(6)-C(5)-H(5B)	110.4	C(19)-C(20)-H(20)	120.3
C(4)-C(5)-H(5B)	110.4	C(21)-C(20)-H(20)	120.3
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.6	C(16)-C(21)-C(20)	119.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)	108.6(4)	C(16)-C(21)-H(21)	120.1

C(5)-C(6)-H(6A)	110.0	C(20)-C(21)-H(21)	120.1
C(7)-C(6)-H(6A)	110.0	C(23)-C(22)-C(27)	117.4(3)
C(5)-C(6)-H(6B)	110.0	C(23)-C(22)-C(2)	120.4(3)
C(7)-C(6)-H(6B)	110.0	C(27)-C(22)-C(2)	121.4(3)
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.4	C(24)-C(23)-C(22)	121.7(4)
C(8)-C(7)-C(3)	113.1(3)	C(24)-C(23)-H(23)	119.2
C(8)-C(7)-C(6)	113.1(4)	C(22)-C(23)-H(23)	119.2
C(3)-C(7)-C(6)	103.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.4(4)
C(8)-C(7)-H(7)	108.8	C(23)-C(24)-H(24)	120.3
C(3)-C(7)-H(7)	108.8	C(25)-C(24)-H(24)	120.3
C(6)-C(7)-H(7)	108.8	C(26)-C(25)-C(24)	119.9(4)
C(9)-C(8)-C(7)	110.1(3)	C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(9)-C(8)-H(8A)	109.6	C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(7)-C(8)-H(8A)	109.6	C(25)-C(26)-C(27)	121.2(4)
C(9)-C(8)-H(8B)	109.6	C(25)-C(26)-H(26)	119.4
C(7)-C(8)-H(8B)	109.6	C(27)-C(26)-H(26)	119.4
H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1	C(26)-C(27)-C(22)	120.4(4)
N(3)-C(9)-C(10)	117.9(4)	C(26)-C(27)-H(27)	119.8
N(3)-C(9)-C(8)	122.4(4)	C(22)-C(27)-H(27)	119.8
C(10)-C(9)-C(8)	119.6(3)	C(1)-N(1)-C(16)	123.9(3)
C(15)-C(10)-C(11)	116.7(4)	C(1)-N(1)-C(2)	111.5(3)
C(15)-C(10)-C(9)	123.1(4)	C(16)-N(1)-C(2)	124.5(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(4)	N(3)-N(2)-C(2)	119.2(3)
C(12)-C(11)-C(10)	121.2(5)	N(3)-N(2)-H(2N)	109(3)
C(12)-C(11)-H(11)	119.4	C(2)-N(2)-H(2N)	107(3)
C(10)-C(11)-H(11)	119.4	C(9)-N(3)-N(2)	114.9(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.8(6)	C(1)-O(1)-C(3)	110.7(3)

Tabelle 3: Diederwinkeln[°]

N(2)-C(2)-C(3)-O(1)	-147.3(3)	C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	-0.5(6)
N(1)-C(2)-C(3)-O(1)	-26.4(3)	N(1)-C(16)-C(21)-C(20)	-179.7(4)
C(22)-C(2)-C(3)-O(1)	91.2(3)	C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	0.0(7)
N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	97.3(4)	N(2)-C(2)-C(22)-C(23)	-41.1(4)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-141.9(3)	N(1)-C(2)-C(22)-C(23)	-164.8(3)
C(22)-C(2)-C(3)-C(4)	-24.2(4)	C(3)-C(2)-C(22)-C(23)	86.3(4)
N(2)-C(2)-C(3)-C(7)	-30.6(5)	N(2)-C(2)-C(22)-C(27)	149.2(3)
N(1)-C(2)-C(3)-C(7)	90.2(3)	N(1)-C(2)-C(22)-C(27)	25.4(4)
C(22)-C(2)-C(3)-C(7)	-152.1(3)	C(3)-C(2)-C(22)-C(27)	-83.4(4)
O(1)-C(3)-C(4)-C(5)	76.3(4)	C(27)-C(22)-C(23)-C(24)	0.2(6)
C(7)-C(3)-C(4)-C(5)	-35.7(4)	C(2)-C(22)-C(23)-C(24)	-170.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-170.9(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.2(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	28.4(5)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.7(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-9.9(5)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	1.6(7)
O(1)-C(3)-C(7)-C(8)	154.3(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(22)	-1.7(6)
C(4)-C(3)-C(7)-C(8)	-93.8(4)	C(23)-C(22)-C(27)-C(26)	0.8(5)
C(2)-C(3)-C(7)-C(8)	40.1(5)	C(2)-C(22)-C(27)-C(26)	170.8(3)
O(1)-C(3)-C(7)-C(6)	-82.7(4)	O(1)-C(1)-N(1)-C(16)	177.1(3)
C(4)-C(3)-C(7)-C(6)	29.2(4)	S(1)-C(1)-N(1)-C(16)	-5.4(5)
C(2)-C(3)-C(7)-C(6)	163.1(3)	O(1)-C(1)-N(1)-C(2)	-6.7(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	110.8(4)	S(1)-C(1)-N(1)-C(2)	170.8(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(3)	-12.2(5)	C(17)-C(16)-N(1)-C(1)	112.6(4)
C(3)-C(7)-C(8)-C(9)	-79.3(4)	C(21)-C(16)-N(1)-C(1)	-68.2(5)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	162.9(3)	C(17)-C(16)-N(1)-C(2)	-63.2(5)
C(7)-C(8)-C(9)-N(3)	74.2(5)	C(21)-C(16)-N(1)-C(2)	116.0(4)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-102.0(4)	N(2)-C(2)-N(1)-C(1)	145.5(3)
N(3)-C(9)-C(10)-C(15)	169.2(4)	C(22)-C(2)-N(1)-C(1)	-93.8(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(15)	-14.4(6)	C(3)-C(2)-N(1)-C(1)	21.4(3)
N(3)-C(9)-C(10)-C(11)	-14.0(5)	N(2)-C(2)-N(1)-C(16)	-38.2(4)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	162.3(4)	C(22)-C(2)-N(1)-C(16)	82.5(4)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	-1.0(6)	C(3)-C(2)-N(1)-C(16)	-162.4(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-177.9(4)	N(1)-C(2)-N(2)-N(3)	-43.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.5(8)	C(22)-C(2)-N(2)-N(3)	-167.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.4(8)	C(3)-C(2)-N(2)-N(3)	70.1(4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.8(8)	C(10)-C(9)-N(3)-N(2)	179.0(3)

C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	1.4(6)	C(8)-C(9)-N(3)-N(2)	2.7(5)
C(9)-C(10)-C(15)-C(14)	178.2(4)	C(2)-N(2)-N(3)-C(9)	-76.4(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	-1.3(8)	N(1)-C(1)-O(1)-C(3)	-13.1(4)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	0.4(6)	S(1)-C(1)-O(1)-C(3)	169.3(3)
N(1)-C(16)-C(17)-C(18)	179.6(3)	C(4)-C(3)-O(1)-C(1)	149.3(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.1(6)	C(7)-C(3)-O(1)-C(1)	-100.4(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.6(7)	C(2)-C(3)-O(1)-C(1)	25.8(4)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	0.5(7)		

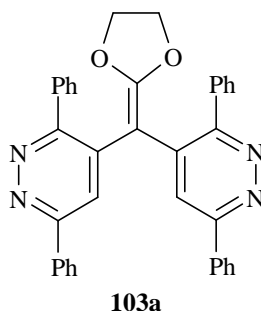
Tabelle 4: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und gemittelte Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	x	y	z	U (eq)
C(1)	2029(2)	4789(2)	671(2)	40(1)
C(2)	2322(2)	5714(2)	-353(2)	31(1)
C(3)	1638(2)	5100(2)	-662(2)	35(1)
C(4)	1738(2)	4661(2)	-1453(2)	42(1)
C(5)	929(2)	4233(3)	-1651(3)	61(1)
C(6)	307(3)	4725(3)	-1285(3)	73(2)
C(7)	741(2)	5374(2)	-734(3)	43(1)
C(8)	624(2)	6241(2)	-1059(2)	49(1)
C(9)	834(2)	6851(2)	-398(2)	41(1)
C(10)	169(2)	7262(2)	1(3)	46(1)
C(11)	336(3)	7648(3)	745(3)	68(1)
C(12)	-275(4)	8011(3)	1140(4)	85(2)
C(13)	-1069(4)	7998(3)	815(4)	84(2)
C(14)	-1239(3)	7622(3)	90(4)	84(2)
C(15)	-633(3)	7253(3)	-308(3)	64(1)
C(16)	2704(2)	6064(2)	1156(2)	36(1)
C(17)	3522(3)	6236(2)	1213(2)	50(1)
C(18)	3845(3)	6750(3)	1819(3)	64(1)
C(19)	3348(4)	7082(3)	2355(3)	73(2)
C(20)	2527(4)	6915(3)	2296(3)	69(1)
C(21)	2203(3)	6401(3)	1690(2)	54(1)
C(22)	3114(2)	5485(2)	-710(2)	34(1)
C(23)	3282(2)	5776(2)	-1463(2)	45(1)
C(24)	3930(3)	5483(3)	-1856(3)	55(1)
C(25)	4429(3)	4886(3)	-1491(3)	59(1)
C(26)	4282(3)	4600(3)	-751(3)	52(1)
C(27)	3632(2)	4878(2)	-359(2)	42(1)
N(1)	2345(2)	5535(2)	531(2)	32(1)
N(2)	2175(2)	6579(2)	-531(2)	35(1)
N(3)	1572(2)	7002(2)	-131(2)	37(1)
O(1)	1709(2)	4471(1)	-30(2)	46(1)
S(1)	2039(1)	4281(1)	1522(1)	54(1)
H(4A)	1849	5047	-1874	51
H(4B)	2182	4268	-1392	51
H(5A)	808	4198	-2231	73
H(5B)	945	3683	-1429	73
H(6A)	-26	4376	-973	87
H(6B)	-45	4989	-1705	87
H(7)	529	5344	-200	52
H(8A)	972	6328	-1496	59
H(8B)	61	6317	-1270	59
H(11)	870	7659	979	82
H(12)	-148	8268	1634	103
H(13)	-1482	8241	1084	101
H(14)	-1774	7615	-142	101
H(15)	-770	6991	-798	77
H(17)	3858	6009	848	60
H(18)	4400	6871	1862	76
H(19)	3569	7423	2764	87
H(20)	2191	7145	2659	83
H(21)	1647	6285	1645	65

	x	y	z	U (eq)
H(23)	2948	6179	-1709	54
H(24)	4031	5685	-2361	66
H(25)	4864	4680	-1754	71
H(26)	4629	4208	-504	63
H(27)	3534	4664	143	50
H(2N)	2600(20)	6810(20)	-450(20)	42

Tabelle 5: Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	45(2)	36(2)	38(2)	-1(2)	2(2)	0(2)
C(2)	34(2)	24(2)	34(2)	1(2)	3(2)	-2(2)
C(3)	43(2)	29(2)	32(2)	2(2)	3(2)	-8(2)
C(4)	47(2)	36(2)	44(2)	-4(2)	0(2)	-5(2)
C(5)	51(3)	62(3)	67(3)	-21(3)	-6(2)	-5(2)
C(6)	51(3)	67(3)	100(4)	-41(3)	5(3)	-17(2)
C(7)	39(2)	36(2)	55(3)	-14(2)	10(2)	-12(2)
C(8)	39(2)	47(2)	58(3)	-2(2)	-9(2)	0(2)
C(9)	37(2)	29(2)	54(2)	7(2)	-5(2)	-1(2)
C(10)	40(3)	29(2)	70(3)	4(2)	7(2)	-1(2)
C(11)	43(3)	62(3)	102(4)	-16(3)	18(3)	-4(2)
C(12)	74(4)	60(3)	127(5)	-28(3)	39(4)	-7(3)
C(13)	69(4)	46(3)	145(6)	6(3)	51(4)	8(3)
C(14)	40(3)	73(4)	141(6)	26(4)	16(3)	17(3)
C(15)	41(3)	52(3)	99(4)	7(3)	4(3)	4(2)
C(16)	42(2)	34(2)	32(2)	2(2)	0(2)	-3(2)
C(17)	53(3)	44(2)	53(3)	-1(2)	-4(2)	-1(2)
C(18)	70(3)	52(3)	64(3)	-2(3)	-22(3)	-14(2)
C(19)	120(5)	46(3)	48(3)	-5(2)	-18(3)	-21(3)
C(20)	107(5)	53(3)	49(3)	-15(2)	17(3)	-8(3)
C(21)	70(3)	49(3)	45(3)	-6(2)	14(2)	-11(2)
C(22)	36(2)	29(2)	36(2)	-2(2)	2(2)	-5(2)
C(23)	50(3)	42(2)	44(2)	6(2)	10(2)	-4(2)
C(24)	57(3)	59(3)	52(3)	4(2)	21(2)	-3(2)
C(25)	56(3)	65(3)	59(3)	-8(3)	23(2)	6(2)
C(26)	47(3)	47(2)	63(3)	-2(2)	8(2)	8(2)
C(27)	45(2)	40(2)	42(2)	1(2)	9(2)	-3(2)
N(1)	39(2)	24(2)	31(2)	-3(1)	2(1)	-6(1)
N(2)	34(2)	28(2)	45(2)	1(1)	5(2)	-4(1)
N(3)	37(2)	28(2)	48(2)	3(2)	5(2)	-1(1)
O(1)	69(2)	29(1)	39(2)	5(1)	-7(1)	-17(1)
S(1)	75(1)	45(1)	42(1)	9(1)	-1(1)	-6(1)

Struktur Nr. 3: 2-[Bis(3,6-diphenyl-pyridazin-4-yl)-methylen]-1,3-dioxolan (**103a**)

Summenformel: $C_{36}H_{26}N_4O_2$ (M = 546.66 g/mol)

Wellenlänge: Mo K_{α} -Strahlung (0.71093 Å)

Kristallsystem monoklin

Raumgruppe: $P2_1/n$

Gitterkonstanten: $a = 13.042(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$
 $b = 15.423(3)$ Å $\beta = 107.48(4)^\circ$
 $c = 14.638(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$

Volumen der Elementarzelle: 2808.4(15) Å³

Moleküleinheiten pro Elementarzelle: 4

Dichte (berechnet) 1.293 g/cm³

Vermessene Reflexe: 4466

R-Faktor: 0.0485

R_w -Faktor: 0.1214

Strukturlösung: SHELXS-86

Datenreduktion: Stoe X-RED

Auswertung und Verfeinerung: SHELXL-93

Bemerkungen: Alle H-Atome wurden aus Differenzfouriersynthese gefunden und verfeinert.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å]

C(1)-N(1)	1.343(3)	C(17)-H(17)	0.94(3)
C(1)-C(4)	1.394(3)	C(18)-H(18)	0.93(3)
C(1)-C(13)	1.488(3)	C(19)-C(24)	1.367(4)
C(2)-N(2)	1.323(3)	C(19)-C(20)	1.379(4)
C(2)-C(3)	1.380(4)	C(20)-C(21)	1.394(4)
C(2)-C(19)	1.486(3)	C(20)-H(20)	1.03(3)
C(3)-C(4)	1.376(3)	C(21)-C(22)	1.346(5)
C(3)-H(3)	0.91(2)	C(21)-H(21)	0.97(4)
C(4)-C(5)	1.488(3)	C(22)-C(23)	1.356(5)
C(5)-C(10)	1.329(3)	C(22)-H(22)	0.95(4)
C(5)-C(6)	1.484(3)	C(23)-C(24)	1.401(4)
C(6)-C(9)	1.378(3)	C(23)-H(23)	1.00(4)
C(6)-C(7)	1.397(3)	C(24)-H(24)	0.95(3)
C(7)-N(3)	1.334(3)	C(25)-C(26)	1.376(4)
C(7)-C(25)	1.491(3)	C(25)-C(30)	1.380(4)
C(8)-N(4)	1.331(3)	C(26)-C(27)	1.378(4)
C(8)-C(9)	1.376(3)	C(26)-H(26)	0.99(3)
C(8)-C(31)	1.491(3)	C(27)-C(28)	1.369(5)
C(9)-H(9)	0.89(3)	C(27)-H(27)	0.96(3)
C(10)-O(1)	1.339(3)	C(28)-C(29)	1.353(5)
C(10)-O(2)	1.348(3)	C(28)-H(28)	1.00(4)
C(11)-O(1)	1.447(3)	C(29)-C(30)	1.402(4)
C(11)-C(12)	1.483(4)	C(29)-H(29)	1.07(3)
C(11)-H(11A)	0.93(3)	C(30)-H(30)	1.02(3)
C(11)-H(11B)	1.08(3)	C(31)-C(32)	1.367(4)
C(12)-O(2)	1.445(3)	C(31)-C(36)	1.365(4)
C(12)-H(12A)	0.93(3)	C(32)-C(33)	1.390(5)
C(12)-H(12B)	1.14(4)	C(32)-H(32)	1.02(4)
C(13)-C(14)	1.375(4)	C(33)-C(34)	1.345(6)
C(13)-C(18)	1.381(3)	C(33)-H(33)	0.83(4)
C(14)-C(15)	1.374(4)	C(34)-C(35)	1.340(5)
C(14)-H(14)	0.89(3)	C(34)-H(34)	0.96(4)
C(15)-C(16)	1.364(4)	C(35)-C(36)	1.385(4)
C(15)-H(15)	0.91(3)	C(35)-H(35)	0.95(3)
C(16)-C(17)	1.362(4)	C(36)-H(36)	0.96(3)
C(16)-H(16)	0.97(4)	N(1)-N(2)	1.342(3)
C(17)-C(18)	1.378(4)	N(3)-N(4)	1.335(3)

Tabelle 2: Bindungswinkel [°]

N(1)-C(1)-C(4)	123.0(2)	C(24)-C(19)-C(2)	121.0(2)
N(1)-C(1)-C(13)	112.2(2)	C(20)-C(19)-C(2)	119.8(3)
N(2)-C(2)-C(3)	122.2(2)	C(19)-C(20)-C(21)	119.4(3)
N(2)-C(2)-C(19)	115.7(2)	C(19)-C(20)-H(20)	119.5(15)
C(3)-C(2)-C(19)	122.1(2)	C(21)-C(20)-H(20)	121.1(15)
C(4)-C(3)-C(2)	119.8(2)	C(22)-C(21)-C(20)	120.8(3)
C(4)-C(3)-H(3)	119.7(14)	C(22)-C(21)-H(21)	125(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120.5(14)	C(20)-C(21)-H(21)	114(2)
C(3)-C(4)-C(1)	115.5(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(2)	C(21)-C(22)-H(22)	120(2)
C(1)-C(4)-C(5)	123.0(2)	C(23)-C(22)-H(22)	119(2)
C(10)-C(5)-C(6)	120.93(19)	C(22)-C(23)-C(24)	119.2(4)
C(10)-C(5)-C(4)	118.6(2)	C(22)-C(23)-H(23)	120(2)
C(6)-C(5)-C(4)	120.45(19)	C(24)-C(23)-H(23)	121(2)
C(9)-C(6)-C(7)	115.1(2)	C(19)-C(24)-C(23)	120.7(3)
C(9)-C(6)-C(5)	122.2(2)	C(19)-C(24)-H(24)	120.7(16)
C(7)-C(6)-C(5)	122.64(19)	C(23)-C(24)-H(24)	118.6(17)
N(3)-C(7)-C(6)	122.9(2)	C(26)-C(25)-C(30)	119.0(2)
N(3)-C(7)-C(25)	112.8(2)	C(26)-C(25)-C(7)	119.1(2)
C(6)-C(7)-C(25)	124.3(2)	C(30)-C(25)-C(7)	121.9(2)
N(4)-C(8)-C(9)	121.5(2)	C(25)-C(26)-C(27)	121.1(3)
N(4)-C(8)-C(31)	114.9(2)	C(25)-C(26)-H(26)	115.7(16)

C(9)-C(8)-C(31)	123.6(2)	C(27)-C(26)-H(26)	123.2(16)
C(6)-C(9)-C(8)	120.5(2)	C(28)-C(27)-C(26)	119.7(3)
C(6)-C(9)-H(9)	115.4(15)	C(28)-C(27)-H(27)	120.5(19)
C(8)-C(9)-H(9)	124.1(15)	C(26)-C(27)-H(27)	119.8(19)
C(5)-C(10)-O(1)	124.1(2)	C(29)-C(28)-C(27)	120.3(3)
C(5)-C(10)-O(2)	124.9(2)	C(29)-C(28)-H(28)	122(2)
O(1)-C(10)-O(2)	111.01(19)	C(27)-C(28)-H(28)	117(2)
O(1)-C(11)-C(12)	101.7(2)	C(28)-C(29)-C(30)	120.5(3)
O(1)-C(11)-H(11A)	108.0(15)	C(28)-C(29)-H(29)	129.4(19)
C(12)-C(11)-H(11A)	113.3(15)	C(30)-C(29)-H(29)	110.2(19)
O(1)-C(11)-H(11B)	108.6(17)	C(25)-C(30)-C(29)	119.4(3)
C(12)-C(11)-H(11B)	112.1(17)	C(25)-C(30)-H(30)	119.7(14)
H(11A)-C(11)-H(11B)	112(2)	C(29)-C(30)-H(30)	120.9(14)
O(2)-C(12)-C(11)	103.9(2)	C(32)-C(31)-C(36)	117.5(3)
O(2)-C(12)-H(12A)	113.1(18)	C(32)-C(31)-C(8)	120.6(3)
O(2)-C(12)-H(12A)	114.2(18)	C(36)-C(31)-C(8)	121.9(2)
O(2)-C(12)-H(12A)	107.0(18)	C(31)-C(32)-C(33)	120.5(4)
C(11)-C(12)-H(12B)	110.4(18)	C(31)-C(32)-H(32)	119(2)
H(12A)-C(12)-H(12B)	108(3)	C(33)-C(32)-H(32)	121(2)
C(14)-C(13)-C(18)	118.8(2)	C(34)-C(33)-C(32)	120.7(4)
C(14)-C(13)-C(1)	120.7(2)	C(34)-C(33)-H(33)	126(3)
C(18)-C(13)-C(1)	120.4(2)	C(32)-C(33)-H(33)	113(3)
C(15)-C(14)-C(13)	120.5(3)	C(35)-C(34)-C(33)	119.6(3)
C(15)-C(14)-H(14)	121.0(16)	C(35)-C(34)-H(34)	120(2)
C(13)-C(14)-H(14)	118.5(16)	C(33)-C(34)-H(34)	121(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.3(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.3(3)
C(16)-C(15)-H(15)	118.1(19)	C(34)-C(35)-H(35)	123(2)
C(14)-C(15)-H(15)	121.6(19)	C(36)-C(35)-H(35)	117(2)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(3)	C(31)-C(36)-C(35)	121.4(3)
C(15)-C(16)-H(16)	117(2)	C(31)-C(36)-H(36)	121(2)
C(17)-C(16)-H(16)	123(2)	C(35)-C(36)-H(36)	117(2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.1(3)	N(2)-N(1)-C(1)	119.7(2)
C(16)-C(17)-H(17)	123.8(17)	C(2)-N(2)-N(1)	119.7(2)
C(18)-C(17)-H(17)	115.9(18)	N(4)-N(3)-C(7)	120.50(19)
C(17)-C(18)-C(13)	120.4(3)	C(8)-N(4)-N(3)	119.58(19)
C(17)-C(18)-H(18)	118.8(15)	C(10)-O(1)-C(11)	108.92(19)
C(13)-C(18)-H(18)	120.8(15)	C(10)-O(2)-C(12)	107.46(19)
C(24)-C(19)-C(20)	119.1(3)		

Tabelle 3: Diederwinkeln[°]

N(2)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.8(4)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.9(5)
C(19)-C(2)-C(3)-C(4)	178.9(2)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-2.1(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(1)	-0.6(3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	177.7(2)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-1.2(5)
N(1)-C(1)-C(4)-C(3)	3.3(3)	C(2)-C(19)-C(24)-C(23)	178.3(3)
C(13)-C(1)-C(4)-C(3)	-174.7(2)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.0(6)
N(1)-C(1)-C(4)-C(5)	-175.0(2)	N(3)-C(7)-C(25)-C(26)	51.4(3)
C(13)-C(1)-C(4)-C(5)	7.0(3)	C(6)-C(7)-C(25)-C(26)	-127.9(2)
N(1)-C(1)-C(4)-C(5)	45.8(3)	N(3)-C(7)-C(25)-C(30)	-128.9(2)
C(1)-C(4)-C(5)-C(10)	-136.0(2)	C(6)-C(7)-C(25)-C(30)	51.8(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-132.8(2)	C(30)-C(25)-C(26)-C(27)	-2.5(4)
C(1)-C(4)-C(5)-C(6)	45.5(3)	C(7)-C(25)-C(26)-C(27)	177.2(2)
C(10)-C(5)-C(6)-C(9)	50.5(3)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.4(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(9)	-131.0(2)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	3.2(5)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	-131.4(2)	C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	-3.0(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	47.1(3)	C(26)-C(25)-C(30)-C(29)	2.6(4)
C(9)-C(6)-C(7)-N(3)	-0.6(3)	C(7)-C(25)-C(30)-C(29)	-177.1(2)
C(5)-C(6)-C(7)-N(3)	-178.9(2)	C(28)-C(29)-C(30)-C(25)	0.1(5)
C(9)-C(6)-C(7)-C(25)	178.6(2)	N(4)-C(8)-C(31)-C(32)	1.3(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(25)	0.3(3)	C(9)-C(8)-C(31)-C(32)	179.1(3)
C(7)-C(6)-C(9)-C(8)	0.3(3)	N(4)-C(8)-C(31)-C(36)	-179.2(2)
C(5)-C(6)-C(9)-C(8)	178.6(2)	C(9)-C(8)-C(31)-C(36)	-1.4(4)
N(4)-C(8)-C(9)-C(6)	-0.4(4)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	0.9(6)
C(31)-C(8)-C(9)-C(6)	-178.1(2)	C(8)-C(31)-C(32)-C(33)	-179.5(4)

C(6)-C(5)-C(10)-O(1)	179.6(2)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-2.1(8)
C(4)-C(5)-C(10)-O(1)	1.1(4)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	2.3(8)
C(6)-C(5)-C(10)-O(2)	0.7(4)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.5(6)
C(4)-C(5)-C(10)-O(2)	-177.9(2)	C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	-0.1(5)
O(1)-C(11)-C(12)-O(2)	25.9(3)	C(8)-C(31)-C(36)-C(35)	-179.6(3)
N(1)-C(1)-C(13)-C(14)	47.6(3)	C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.4(5)
C(4)-C(1)-C(13)-C(14)	-134.2(2)	C(4)-C(1)-N(1)-N(2)	-3.5(3)
N(1)-C(1)-C(13)-C(18)	-127.5(2)	C(13)-C(1)-N(1)-N(2)	174.7(2)
C(4)-C(1)-C(13)-C(18)	50.7(3)	C(3)-C(2)-N(2)-N(1)	1.7(4)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.3(4)	C(19)-C(2)-N(2)-N(1)	-178.9(2)
C(1)-C(13)-C(14)-C(15)	-176.5(3)	C(1)-N(1)-N(2)-C(2)	0.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.6(5)	C(6)-C(7)-N(3)-N(4)	1.0(3)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.1(5)	C(25)-C(7)-N(3)-N(4)	-178.26(1)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.1(5)	C(9)-C(8)-N(4)-N(3)	0.8(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-0.6(5)	C(31)-C(8)-N(4)-N(3)	178.7(2)
C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	1.3(4)	C(7)-N(3)-N(4)-C(8)	-1.1(3)
C(1)-C(13)-C(18)-C(17)	176.5(2)	C(5)-C(10)-O(1)-C(11)	-169.3(2)
N(2)-C(2)-C(19)-C(24)	-145.7(3)	O(2)-C(10)-O(1)-C(11)	9.8(3)
C(3)-C(2)-C(19)-C(24)	33.6(4)	C(12)-C(11)-O(1)-C(10)	-22.4(3)
N(2)-C(2)-C(19)-C(20)	33.7(4)	C(5)-C(10)-O(2)-C(12)	-173.0(3)
C(3)-C(2)-C(19)-C(20)	-146.9(3)	O(1)-C(10)-O(2)-C(12)	8.0(3)
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	0.7(4)	C(11)-C(12)-O(2)-C(10)	-21.6(3)
C(2)-C(19)-C(20)-C(21)	-178.7(3)		

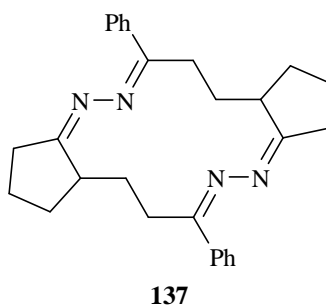
Tabelle 4: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und gemittelte Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	x	y	z	U (eq)
C(1)	5514(2)	6561(1)	10489(2)	49(1)
C(2)	6721(2)	6083(2)	9397(2)	53(1)
C(3)	5628(2)	6174(2)	8975(2)	53(1)
C(4)	4985(2)	6424(1)	9520(2)	46(1)
C(5)	3809(2)	6561(1)	9087(2)	45(1)
C(6)	3283(2)	7351(1)	9314(2)	46(1)
C(7)	3702(2)	8182(1)	9295(2)	45(1)
C(8)	1910(2)	8060(2)	9812(2)	51(1)
C(9)	2360(2)	7314(2)	9587(2)	53(1)
C(10)	3247(2)	5971(2)	8479(2)	49(1)
C(11)	2882(2)	4844(2)	7435(2)	65(1)
C(12)	1864(2)	5211(2)	7520(3)	79(1)
C(13)	4973(2)	6763(2)	11225(2)	48(1)
C(14)	5349(2)	7417(2)	11879(2)	62(1)
C(15)	4882(3)	7571(2)	12589(2)	76(1)
C(16)	4045(3)	7071(2)	12658(2)	82(1)
C(17)	3670(3)	6415(2)	12023(2)	75(1)
C(18)	4133(2)	6255(2)	11308(2)	59(1)
C(19)	7452(2)	5799(2)	8846(2)	61(1)
C(20)	8346(2)	5307(2)	9288(2)	74(1)
C(21)	9037(2)	5058(2)	8771(3)	89(1)
C(22)	8850(3)	5302(2)	7853(3)	88(1)
C(23)	7965(3)	5772(3)	7399(3)	94(1)
C(24)	7257(3)	6023(2)	7906(3)	80(1)
C(25)	4704(2)	8373(2)	9044(2)	49(1)
C(26)	5490(2)	8871(2)	9658(2)	61(1)
C(27)	6448(2)	9034(2)	9475(3)	78(1)
C(28)	6628(3)	8692(2)	8673(3)	81(1)
C(29)	5850(3)	8232(2)	8038(3)	82(1)
C(30)	4870(2)	8064(2)	8215(2)	66(1)
C(31)	934(2)	8072(2)	10140(2)	57(1)
C(32)	538(3)	8836(2)	10364(3)	103(1)
C(33)	-369(4)	8846(3)	10677(4)	130(2)
C(34)	-892(3)	8106(3)	10735(3)	93(1)
C(35)	-514(2)	7350(3)	10522(3)	84(1)
C(36)	397(2)	7330(2)	10222(2)	75(1)

	x	y	z	U (eq)
N(1)	6586(2)	6500(1)	10867(1)	58(1)
N(2)	7188(2)	6252(1)	10314(2)	62(1)
N(3)	3242(2)	8893(1)	9514(2)	56(1)
N(4)	2351(2)	8834(1)	9780(2)	58(1)
O(1)	3670(1)	5246(1)	8237(1)	61(1)
O(2)	2187(1)	6024(1)	8013(1)	65(1)
H(3)	5332(18)	6089(14)	8332(18)	48(6)
H(9)	2103(19)	6782(17)	9620(16)	52(7)
H(11A)	2934(19)	4247(19)	7522(16)	60(7)
H(11B)	3040(2)	5050(2)	6780(2)	99(10)
H(12A)	1320(2)	5274(18)	6940(2)	81(9)
H(12B)	1540(3)	4790(2)	8010(3)	119(12)
H(14)	5870(2)	7758(17)	11807(18)	61(8)
H(15)	5120(2)	8000(2)	13020(2)	81(9)
H(16)	3780(3)	7180(2)	13200(3)	106(11)
H(17)	3050(2)	6086(18)	12000(2)	81(9)
H(18)	3888(19)	5785(18)	10900(18)	61(7)
H(20)	8500(2)	5139(17)	10000(2)	71(8)
H(21)	9630(3)	4690(2)	9120(2)	103(11)
H(22)	9280(3)	5080(2)	7490(3)	116(12)
H(23)	7810(3)	5920(2)	6700(3)	112(12)
H(24)	6660(2)	6378(18)	7593(19)	73(8)
H(26)	5330(2)	9071(17)	10240(2)	68(8)
H(27)	6990(3)	9380(2)	9910(2)	100(11)
H(28)	7290(3)	8880(2)	8530(3)	127(13)
H(29)	5850(3)	7960(2)	7370(2)	111(11)
H(30)	4270(2)	7734(17)	7732(19)	69(8)
H(32)	960(3)	9390(3)	10350(3)	124(13)
H(33)	-550(3)	9340(3)	10780(3)	124(14)
H(34)	-1540(3)	8120(3)	10910(3)	126(13)
H(35)	-830(3)	6810(2)	10590(2)	101(11)
H(36)	670(3)	6770(2)	10120(2)	98(10)

Tabelle 5: Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	41(1)	46(1)	58(2)	4(1)	13(1)	-4(1)
C(2)	44(1)	55(1)	62(2)	0(1)	18(1)	-1(1)
C(3)	46(2)	58(2)	54(2)	-5(1)	15(1)	1(1)
C(4)	41(1)	42(1)	55(1)	-1(1)	14(1)	-1(1)
C(5)	36(1)	47(1)	51(1)	0(1)	11(1)	1(1)
C(6)	38(1)	48(1)	49(1)	1(1)	8(1)	2(1)
C(7)	43(1)	48(1)	42(1)	-1(1)	9(1)	0(1)
C(8)	43(1)	53(2)	55(1)	0(1)	13(1)	0(1)
C(9)	43(1)	46(2)	68(2)	1(1)	17(1)	-2(1)
C(10)	41(1)	49(1)	53(1)	0(1)	10(1)	5(1)
C(11)	68(2)	55(2)	64(2)	-12(1)	6(1)	-3(1)
C(12)	60(2)	74(2)	87(2)	-26(2)	-1(2)	-5(2)
C(13)	41(1)	52(1)	49(1)	1(1)	10(1)	-1(1)
C(14)	55(2)	65(2)	64(2)	-6(1)	15(1)	-10(1)
C(15)	78(2)	83(2)	68(2)	-22(2)	22(2)	-9(2)
C(16)	79(2)	104(2)	71(2)	-11(2)	37(2)	-6(2)
C(17)	69(2)	88(2)	77(2)	-4(2)	36(2)	-15(2)
C(18)	60(2)	57(2)	62(2)	-4(1)	22(1)	-9(1)
C(19)	45(1)	62(2)	81(2)	-5(1)	26(1)	-2(1)
C(20)	50(2)	83(2)	88(2)	-11(2)	18(2)	3(1)
C(21)	49(2)	98(2)	121(3)	-29(2)	26(2)	9(2)
C(22)	67(2)	97(2)	113(3)	-23(2)	49(2)	-4(2)
C(23)	92(2)	108(3)	102(3)	1(2)	59(2)	9(2)
C(24)	72(2)	84(2)	95(2)	11(2)	44(2)	19(2)
C(25)	52(1)	45(1)	56(1)	6(1)	22(1)	2(1)
C(26)	55(2)	63(2)	67(2)	-4(1)	21(1)	-5(1)
C(27)	57(2)	83(2)	95(2)	2(2)	25(2)	-12(2)
C(28)	72(2)	78(2)	107(3)	8(2)	48(2)	-5(2)
C(29)	104(3)	72(2)	94(2)	5(2)	68(2)	0(2)
C(30)	82(2)	59(2)	66(2)	0(1)	37(2)	-8(1)
C(31)	43(1)	66(2)	62(2)	3(1)	17(1)	6(1)
C(32)	94(3)	71(2)	176(4)	5(2)	87(3)	12(2)
C(33)	113(3)	90(3)	230(6)	16(3)	117(4)	29(2)
C(34)	59(2)	116(3)	116(3)	22(2)	46(2)	21(2)
C(35)	58(2)	100(3)	104(2)	7(2)	37(2)	-9(2)
C(36)	64(2)	74(2)	96(2)	-5(2)	39(2)	-6(2)
N(1)	42(1)	75(1)	57(1)	0(1)	14(1)	-3(1)
N(2)	42(1)	73(1)	71(2)	1(1)	18(1)	-2(1)
N(3)	54(1)	50(1)	70(1)	-1(1)	26(1)	1(1)
N(4)	53(1)	54(1)	74(1)	-2(1)	28(1)	3(1)
O(1)	50(1)	53(1)	72(1)	-15(1)	6(1)	4(1)
O(2)	43(1)	64(1)	74(1)	-11(1)	-2(1)	2(1)

Struktur Nr. 4: 6,14-Diphenyl-1,2,3,7,8,8a,9,10,11,15,16,16a-dodecahydro-4,5,12,13-tetraaza-dicyclopenta[*a,h*]cyclotetradecen (**137**)

Summenformel:	C ₂₈ H ₃₂ N ₄	(M = 424.64 g/mol)
Wellenlänge:	Mo K _α -Strahlung (0.71093 Å)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe:	P2 ₁ /c	
Gitterkonstanten:	a = 12.468 (7) Å b = 9.456 (3) Å c = 10.600 (6) Å	α = 90° β = 110.90 (4)° γ = 90°
Volumen der Elementarzelle:	1167.5 (10) Å ³	
Moleküleinheiten pro Elementarzelle:	2	
Dichte (berechnet)	1.208 g/cm ³	
Vermessene Reflexe:	2528	
R-Faktor:	0.1272	
R _w -Faktor:	0.2935	
Strukturlösung:	SHELXS-86	
Datenreduktion:	Stoe X-RED	
Auswertung und Verfeinerung:	SHELXL-93	
Bemerkungen:	Alle H-Atome am Phenylring wurden geometrisch positioniert. Alle anderen wurden aus Differenzfouriersynthese gefunden.	

Tabelle 1: Bindungslängen [Å]

N(1)-C(7)#1	1.301(7)	C(8)-H(8B)	1.03(8)
N(1)-N(2)	1.418(7)	C(9)-C(10)	1.516(10)
N(2)-C(3)	1.305(7)	C(9)-H(9A)	0.98(8)
C(3)-C(11)	1.478(7)	C(9)-H(9B)	1.02(8)
C(3)-C(4)	1.496(8)	C(9)-H(9B)	0.92(7)
C(4)-C(5)	1.517(8)	C(10)-H(10A)	1.03(7)
C(4)-H(4A)	0.94(6)	C(11)-C(12)	1.375(8)
C(4)-H(4B)	1.14(6)	C(11)-C(16)	1.402(8)
C(5)-C(6)	1.519(8)	C(12)-C(13)	1.377(8)
C(5)-H(5A)	0.95(6)	C(12)-H(12)	0.93
C(5)-H(5B)	0.92(7)	C(13)-C(14)	1.393(9)
C(6)-C(7)	1.525(7)	C(13)-H(13)	0.93
C(6)-C(10)	1.544(8)	C(14)-C(15)	1.345(10)
C(6)-H(6)	1.13(6)	C(14)-H(14)	0.93
C(7)-N(1)#1	1.301(7)	C(15)-C(16)	1.382(8)
C(7)-C(8)	1.470(9)	C(15)-H(15)	0.93
C(8)-C(9)	1.537(9)	C(16)-H(16)	0.93
C(8)-H(8A)	1.00(9)		

Tabelle 2: Bindungswinkel [°]

C(7)#1-N(1)-N(2)	111.1(5)	H(8A)-C(8)-H(8B)	78(6)
C(3)-N(2)-N(1)	113.8(5)	C(10)-C(9)-C(8)	102.9(6)
N(2)-C(3)-C(11)	114.7(5)	C(10)-C(9)-H(9A)	110(5)
N(2)-C(3)-C(4)	124.1(5)	C(8)-C(9)-H(9A)	115(5)
C(11)-C(3)-C(4)	121.1(5)	C(10)-C(9)-H(9B)	121(4)
C(3)-C(4)-C(5)	112.3(5)	C(8)-C(9)-H(9B)	107(5)
C(3)-C(4)-H(4A)	108(4)	H(9A)-C(9)-H(9B)	102(7)
C(5)-C(4)-H(4A)	110(4)	C(9)-C(10)-C(6)	104.4(5)
C(3)-C(4)-H(4B)	113(3)	C(9)-C(10)-H(10A)	117(4)
C(5)-C(4)-H(4B)	98(3)	C(6)-C(10)-H(10A)	98(5)
H(4A)-C(4)-H(4B)	115(5)	C(9)-C(10)-H(10B)	111(4)
C(4)-C(5)-C(6)	113.5(5)	C(6)-C(10)-H(10B)	91(4)
C(4)-C(5)-H(5A)	113(4)	H(10A)-C(10)-H(10B)	127(6)
C(6)-C(5)-H(5A)	109(4)	C(12)-C(11)-C(16)	117.0(5)
C(4)-C(5)-H(5B)	98(4)	C(12)-C(11)-C(3)	121.6(5)
C(6)-C(5)-H(5B)	111(4)	C(16)-C(11)-C(3)	121.3(5)
H(5A)-C(5)-H(5B)	112(6)	C(11)-C(12)-C(13)	122.6(6)
C(5)-C(6)-C(7)	115.6(5)	C(11)-C(12)-H(12)	118.7(3)
C(5)-C(6)-C(10)	113.0(5)	C(13)-C(12)-H(12)	118.7(4)
C(7)-C(6)-C(10)	100.3(5)	C(12)-C(13)-C(14)	119.0(6)
C(5)-C(6)-H(6)	106(3)	C(12)-C(13)-H(13)	120.5(4)
C(7)-C(6)-H(6)	110(3)	C(14)-C(13)-H(13)	120.5(4)
C(10)-C(6)-H(6)	113(3)	C(15)-C(14)-C(13)	119.6(6)
N(1)#1-C(7)-C(8)	127.9(6)	C(15)-C(14)-H(14)	120.2(4)
N(1)#1-C(7)-C(6)	120.2(6)	C(13)-C(14)-H(14)	120.2(4)
C(8)-C(7)-C(6)	111.9(5)	C(14)-C(15)-C(16)	121.4(6)
C(7)-C(8)-C(9)	103.8(6)	C(14)-C(15)-H(15)	119.3(4)
C(7)-C(8)-H(8A)	133(5)	C(16)-C(15)-H(15)	119.3(4)
C(9)-C(8)-H(8A)	113(5)	C(15)-C(16)-C(11)	120.3(6)
C(7)-C(8)-H(8B)	115(5)	C(15)-C(16)-H(16)	119.8(4)
C(9)-C(8)-H(8B)	113(5)	C(11)-C(16)-H(16)	119.8(3)

Tabelle 3: Diederwinkeln[°]

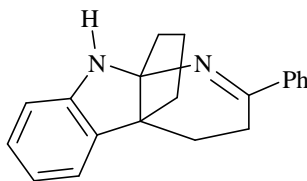
C(7)#1-N(1)-N(2)-C(3)	133.7(6)	C(8)-C(9)-C(10)-C(6)	41.6(9)
N(1)-N(2)-C(3)-C(11)	176.1(5)	C(5)-C(6)-C(10)-C(9)	-158.4(6)
N(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-1.9(8)	C(7)-C(6)-C(10)-C(9)	-34.7(7)
N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	92.2(7)	N(2)-C(3)-C(11)-C(12)	10.0(8)
C(11)-C(3)-C(4)-C(5)	-85.7(7)	C(4)-C(3)-C(11)-C(12)	-171.9(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.0(5)	N(2)-C(3)-C(11)-C(16)	-173.8(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	82.3(7)	C(4)-C(3)-C(11)-C(16)	4.3(8)
C(4)-C(5)-C(6)-C(10)	-162.9(6)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1.6(9)
C(5)-C(6)-C(7)-N(1)#1	-44.2(9)	C(3)-C(11)-C(12)-C(13)	177.9(6)
C(10)-C(6)-C(7)-N(1)#1	-166.1(6)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.9(10)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	137.5(7)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	2.3(11)
C(10)-C(6)-C(7)-C(8)	15.6(8)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-2.3(12)
N(1)#1-C(7)-C(8)-C(9)	-168.9(8)	C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	2.0(11)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	9.2(9)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.5(9)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-30.9(10)	C(3)-C(11)-C(16)-C(15)	-177.9(6)

Tabelle 4: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und gemittelte Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	x	y	z	U (eq)
N(1)	6055(5)	-171(5)	6798(5)	53(2)
N(2)	7002(5)	763(5)	7307(5)	50(2)
C(3)	7113(5)	1630(5)	6403(6)	39(2)
C(4)	6347(5)	1631(6)	4948(6)	42(2)
C(5)	5344(6)	2640(6)	4670(7)	45(2)
C(6)	4539(5)	2644(5)	3205(6)	40(2)
C(7)	3649(5)	1462(5)	2805(6)	43(2)
C(8)	2514(7)	1980(7)	1937(10)	71(2)
C(9)	2747(8)	3501(6)	1592(9)	70(2)
C(10)	3746(7)	3952(5)	2836(8)	53(2)
C(11)	8047(5)	2676(5)	6931(6)	37(2)
C(12)	8842(5)	2582(6)	8220(6)	46(2)
C(13)	9740(6)	3519(6)	8718(7)	56(2)
C(14)	9873(7)	4581(7)	7875(8)	68(2)
C(15)	9103(6)	4702(7)	6611(7)	58(2)
C(16)	8201(6)	3762(6)	6110(7)	51(2)
H(4A)	6792(51)	1893(70)	4439(65)	51
H(4B)	5838(53)	606(70)	4620(57)	51
H(5A)	4911(54)	2468(72)	5236(64)	54
H(5B)	5752(51)	3471(77)	4891(63)	54
H(6)	5110(49)	2559(67)	2588(58)	49
H(8A)	1863(69)	1523(93)	1199(87)	86
H(8B)	1886(71)	1923(88)	2353(82)	86
H(9A)	2959(67)	3590(95)	793(83)	84
H(9B)	1981(70)	4033(90)	1297(78)	84
H(10A)	3608(56)	4028(79)	3629(70)	64
H(10B)	4340(57)	4513(84)	2573(64)	64
H(12)	8770(5)	1857(6)	8777(6)	56
H(13)	10250(6)	3444(6)	9604(7)	67
H(14)	10490(7)	5203(7)	8183(8)	82
H(15)	9180(6)	5433(7)	6063(7)	70
H(16)	7694(6)	3850(6)	5225(7)	62

Tabelle 5: Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(1)	64(4)	14(2)	63(3)	10(2)	1(3)	-9(2)
N(2)	66(3)	14(2)	54(3)	2(2)	1(3)	-12(2)
C(3)	55(4)	8(2)	45(3)	-5(2)	8(3)	0(2)
C(4)	54(4)	20(3)	48(4)	-10(2)	11(3)	-8(3)
C(5)	55(4)	13(2)	55(4)	-5(3)	7(3)	-3(3)
C(6)	51(4)	10(2)	49(3)	5(2)	5(3)	-9(2)
C(7)	68(4)	11(2)	40(3)	5(2)	6(3)	-5(3)
C(8)	64(5)	21(3)	106(6)	11(4)	0(4)	-7(3)
C(9)	81(6)	16(3)	81(5)	11(3)	-9(4)	-7(3)
C(10)	79(5)	12(3)	62(4)	11(3)	16(4)	-1(3)
C(11)	47(3)	9(2)	50(4)	-8(2)	12(3)	-3(2)
C(12)	58(4)	14(2)	57(4)	0(2)	8(3)	-3(2)
C(13)	68(5)	35(3)	53(4)	-5(3)	8(3)	-10(3)
C(14)	84(6)	34(4)	82(5)	-11(4)	23(4)	-26(4)
C(15)	62(4)	36(4)	67(5)	8(3)	11(4)	-22(3)
C(16)	70(4)	24(3)	56(4)	-1(3)	15(3)	-14(3)

Struktur Nr. 5: 3,4-Dihydro-2-phenyl-4a,9a-propano- α -carbolin (**151a**)**151a**

Summenformel:	$C_{20}H_{20}N_2$	($M = 288.42$ g/mol)
Wellenlänge:	Mo K_{α} -Strahlung (0.71093 Å)	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe:	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten:	$a = 9.364(2)$ Å $b = 9.501(1)$ Å $c = 10.577(1)$ Å	$\alpha = 84.54(1)^{\circ}$ $\beta = 70.60(1)^{\circ}$ $\gamma = 61.68(1)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle:	$779.1(2)$ Å ³	
Moleküleinheiten pro Elementarzelle:	2	
Dichte (berechnet)	1.229 g/cm ³	
Vermessene Reflexe:	4344	
R-Faktor:	0.0336	
R_w -Faktor:	0.0833	
Strukturlösung:	SHELXS-86	
Datenreduktion:	Stoe X-RED	
Auswertung und Verfeinerung:	SHELXL-93	

Bemerkungen: C(13) ist fehlgeordnet. Die H-Atome von C(13A) bis C(13C) wurden geometrisch positioniert. Alle anderen H-Atome wurden aus Differenzfouriersynthese gefunden und verfeinert.

Intermolekulare H-Brücke: N(2)-N(1)#1 = 3.03 Å,
N(2)-H(1N)#1 = 2.14 Å, N(1)-H(1N) = 0.90 Å,
N(2)-H(1N)#1-N(1)#1 = 174°.

Tabelle 1: Bindungslängen [Å]

C(1)-N(1)	1.454(2)	C(12)-C(13C)	1.64(3)
C(1)-N(2)	1.474(2)	C(12)-H(12A)	0.98(3)
C(1)-C(12)	1.517(3)	C(12)-H(12B)	0.94(3)
C(1)-C(8)	1.563(2)	C(13A)-C(14)	1.455(10)
C(2)-N(1)	1.365(2)	C(13A)-H(13A)	0.97
C(2)-C(3)	1.391(2)	C(13A)-H(13B)	0.97
C(2)-C(7)	1.393(2)	C(13B)-C(14)	1.37(2)
C(3)-C(4)	1.378(3)	C(13B)-H(13C)	0.97
C(3)-H(3)	1.00(2)	C(13B)-H(13D)	0.97
C(4)-C(5)	1.372(3)	C(13C)-C(14)	1.77(3)
C(4)-H(4)	1.02(2)	C(13C)-H(13E)	0.97
C(5)-C(6)	1.391(3)	C(13C)-H(13F)	0.97
C(5)-H(5)	1.00(2)	C(14)-H(14A)	0.98(2)
C(6)-C(7)	1.372(2)	C(14)-H(14B)	1.03(3)
C(6)-H(6)	0.98(2)	C(15)-C(16)	1.383(3)
C(7)-C(8)	1.511(2)	C(15)-C(20)	1.392(3)
C(8)-C(9)	1.527(3)	C(16)-C(17)	1.392(3)
C(8)-C(14)	1.551(3)	C(16)-H(16)	1.00(2)
C(9)-C(10)	1.509(3)	C(17)-C(18)	1.368(3)
C(9)-H(9A)	1.02(2)	C(17)-H(17)	0.97(3)
C(9)-H(9B)	1.01(2)	C(18)-C(19)	1.364(3)
C(10)-C(11)	1.507(2)	C(18)-H(18)	1.00(3)
C(10)-H(10A)	0.98(2)	C(19)-C(20)	1.381(3)
C(10)-H(10B)	1.01(2)	C(19)-H(19)	1.01(2)
C(11)-N(2)	1.276(2)	C(20)-H(20)	0.99(2)
C(11)-C(15)	1.492(2)	N(1)-H(1N)	0.90(2)
C(12)-C(13A)	1.497(12)	N(2)-H(1N)#1	2.14(2)
C(12)-C(13B)	1.54(2)	N(2)-H(1N)	2.68(2)

Tabelle 2: Bindungswinkel [°]

N(1)-C(1)-N(2)	106.83(14)	C(14)-C(13A)-C(12)	108.0(6)
N(1)-C(1)-C(12)	111.5(2)	C(14)-C(13A)-H(13A)	110.1(3)
N(2)-C(1)-C(12)	110.40(14)	C(12)-C(13A)-H(13A)	110.1(3)
N(1)-C(1)-C(8)	103.26(13)	C(14)-C(13A)-H(13B)	110.1(5)
N(2)-C(1)-C(8)	118.57(13)	C(12)-C(13A)-H(13B)	110.1(4)
C(12)-C(1)-C(8)	106.1(2)	H(13A)-C(13A)-H(13B)	108.4
N(1)-C(2)-C(3)	128.3(2)	C(14)-C(13B)-C(12)	110.1(9)
N(1)-C(2)-C(7)	110.6(2)	C(14)-C(13B)-H(13C)	109.6(8)
C(3)-C(2)-C(7)	121.1(2)	C(12)-C(13B)-H(13C)	109.6(7)
C(4)-C(3)-C(2)	117.8(2)	C(14)-C(13B)-H(13D)	109.6(7)
C(4)-C(3)-H(3)	119.5(11)	C(12)-C(13B)-H(13D)	109.6(6)
C(2)-C(3)-H(3)	122.7(11)	H(13C)-C(13B)-H(13D)	108.2
C(5)-C(4)-C(3)	121.8(2)	C(12)-C(13C)-C(14)	88.7(11)
C(5)-C(4)-H(4)	118.6(11)	C(12)-C(13C)-H(13E)	113.9(12)
C(3)-C(4)-H(4)	119.6(11)	C(14)-C(13C)-H(13E)	113.9(12)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(2)	C(12)-C(13C)-H(13F)	113.9(10)
C(4)-C(5)-H(5)	120.0(11)	C(14)-C(13C)-H(13F)	113.9(8)
C(6)-C(5)-H(5)	120.0(11)	H(13E)-C(13C)-H(13F)	111.1
C(7)-C(6)-C(5)	119.5(2)	C(13B)-C(14)-C(8)	106.1(7)
C(7)-C(6)-H(6)	120.0(11)	C(13A)-C(14)-C(8)	106.7(5)
C(5)-C(6)-H(6)	120.5(11)	C(8)-C(14)-C(13C)	105.5(12)
C(6)-C(7)-C(2)	119.9(2)	C(13B)-C(14)-H(14A)	138(2)
C(6)-C(7)-C(8)	131.3(2)	C(13A)-C(14)-H(14A)	114.9(14)
C(2)-C(7)-C(8)	108.81(14)	C(8)-C(14)-H(14A)	113.0(13)
C(7)-C(8)-C(9)	114.0(2)	C(13C)-C(14)-H(14A)	105(2)
C(7)-C(8)-C(14)	112.4(2)	C(13B)-C(14)-H(14B)	83(2)
C(9)-C(8)-C(14)	112.5(2)	C(13A)-C(14)-H(14B)	115(2)
C(7)-C(8)-C(1)	102.77(13)	C(8)-C(14)-H(14B)	108(2)
C(9)-C(8)-C(1)	110.57(14)	C(13C)-C(14)-H(14B)	126(2)
C(14)-C(8)-C(1)	103.7(2)	H(14A)-C(14)-H(14B)	99(2)
C(10)-C(9)-C(8)	111.6(2)	C(16)-C(15)-C(20)	118.2(2)

C(10)-C(9)-H(9A)	109.3(11)	C(16)-C(15)-C(11)	120.5(2)
C(8)-C(9)-H(9A)	110.6(11)	C(20)-C(15)-C(11)	121.3(2)
C(10)-C(9)-H(9B)	109.6(11)	C(15)-C(16)-C(17)	120.1(2)
C(8)-C(9)-H(9B)	107.3(11)	C(15)-C(16)-H(16)	118.6(10)
H(9A)-C(9)-H(9B)	108(2)	C(17)-C(16)-H(16)	121.1(10)
C(11)-C(10)-C(9)	111.5(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120.6(2)
C(11)-C(10)-H(10A)	110.7(12)	C(18)-C(17)-H(17)	125(2)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.3(12)	C(16)-C(17)-H(17)	115(2)
C(11)-C(10)-H(10B)	108.5(11)	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(2)
C(9)-C(10)-H(10B)	111.2(12)	C(19)-C(18)-H(18)	119.6(14)
H(10A)-C(10)-H(10B)	105(2)	C(17)-C(18)-H(18)	120.3(14)
N(2)-C(11)-C(15)	117.9(2)	C(18)-C(19)-C(20)	120.0(2)
N(2)-C(11)-C(10)	124.0(2)	C(18)-C(19)-H(19)	120.0(14)
C(15)-C(11)-C(10)	118.03(14)	C(20)-C(19)-H(19)	120.0(14)
C(13A)-C(12)-C(1)	102.2(4)	C(19)-C(20)-C(15)	121.1(2)
C(1)-C(12)-C(13B)	104.5(6)	C(19)-C(20)-H(20)	118.7(12)
C(1)-C(12)-C(13C)	102.5(12)	C(15)-C(20)-H(20)	120.1(12)
C(13A)-C(12)-H(12A)	118(2)	C(2)-N(1)-C(1)	111.78(14)
C(1)-C(12)-H(12A)	113(2)	C(2)-N(1)-H(1N)	125.5(12)
C(13B)-C(12)-H(12A)	138(2)	C(1)-N(1)-H(1N)	122.3(12)
C(13C)-C(12)-H(12A)	103(2)	C(11)-N(2)-C(1)	121.27(14)
C(13A)-C(12)-H(12B)	111(2)	C(11)-N(2)-H(1N)#1	132.4(5)
C(1)-C(12)-H(12B)	110(2)	C(1)-N(2)-H(1N)#1	103.9(5)
C(13B)-C(12)-H(12B)	80(2)	N(2)-H(1N)#1-N(1)#1	174(2)
C(13C)-C(12)-H(12B)	125(2)	N(2)-H(1N)-N(1)	60(1)
H(12A)-C(12)-H(12B)	103(2)		

Tabelle 3: Diederwinkeln[°]

N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.9(2)	C(1)-C(12)-C(13C)-C(14)	-54.2(12)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	0.4(2)	C(13B)-C(12)-C(13C)-C(14)	44.2(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.6(3)	C(12)-C(13B)-C(14)-C(13A)	64.6(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-0.9(3)	C(12)-C(13B)-C(14)-C(8)	-31.5(12)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	0.1(3)	C(12)-C(13B)-C(14)-C(13C)	65(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	0.9(3)	C(12)-C(13A)-C(14)-C(13B)	-66.7(12)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-176.4(2)	C(12)-C(13A)-C(14)-C(8)	27.7(6)
N(1)-C(2)-C(7)-C(6)	179.1(2)	C(12)-C(13A)-C(14)-C(13C)	115(7)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-1.1(2)	C(7)-C(8)-C(14)-C(13B)	139.6(7)
N(1)-C(2)-C(7)-C(8)	-3.0(2)	C(9)-C(8)-C(14)-C(13B)	-90.1(8)
C(3)-C(2)-C(7)-C(8)	176.7(2)	C(1)-C(8)-C(14)-C(13B)	29.4(7)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-50.8(2)	C(7)-C(8)-C(14)-C(13A)	103.7(4)
C(2)-C(7)-C(8)-C(9)	131.7(2)	C(9)-C(8)-C(14)-C(13A)	-126.0(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(14)	78.7(2)	C(1)-C(8)-C(14)-C(13A)	-6.6(4)
C(2)-C(7)-C(8)-C(14)	-98.8(2)	C(7)-C(8)-C(14)-C(13C)	90.1(8)
C(6)-C(7)-C(8)-C(1)	-170.5(2)	C(9)-C(8)-C(14)-C(13C)	-139.6(8)
C(2)-C(7)-C(8)-C(1)	12.0(2)	C(1)-C(8)-C(14)-C(13C)	-20.2(8)
N(1)-C(1)-C(8)-C(7)	-16.0(2)	C(12)-C(13C)-C(14)-C(13B)	-53.0(12)
N(2)-C(1)-C(8)-C(7)	101.9(2)	C(12)-C(13C)-C(14)-C(13A)	-52(6)
C(12)-C(1)-C(8)-C(7)	-133.3(2)	C(12)-C(13C)-C(14)-C(8)	44.8(13)
N(1)-C(1)-C(8)-C(9)	-138.0(2)	N(2)-C(11)-C(15)-C(16)	-22.0(2)
N(2)-C(1)-C(8)-C(9)	-20.2(2)	C(10)-C(11)-C(15)-C(16)	158.1(2)
C(12)-C(1)-C(8)-C(9)	104.6(2)	N(2)-C(11)-C(15)-C(20)	156.9(2)
N(1)-C(1)-C(8)-C(14)	101.2(2)	C(10)-C(11)-C(15)-C(20)	-23.1(2)
N(2)-C(1)-C(8)-C(14)	-140.9(2)	C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.5(3)
C(12)-C(1)-C(8)-C(14)	-16.1(2)	C(11)-C(15)-C(16)-C(17)	178.4(2)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-66.3(2)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.1(4)
C(14)-C(8)-C(9)-C(10)	164.2(2)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.3(4)
C(1)-C(8)-C(9)-C(10)	48.9(2)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.1(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-52.1(2)	C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.4(3)
C(9)-C(10)-C(11)-N(2)	25.5(3)	C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	0.7(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(15)	-154.5(2)	C(11)-C(15)-C(20)-C(19)	-178.2(2)
N(1)-C(1)-C(12)-C(13A)	-79.8(4)	C(15)-C(11)-N(2)-C(1)	-175.18(1)
N(2)-C(1)-C(12)-C(13A)	161.7(4)	C(10)-C(11)-N(2)-C(1)	4.8(3)
C(8)-C(1)-C(12)-C(13A)	32.0(4)	C(15)-C(11)-N(2)-H(1N)#1	-15.8(7)
N(1)-C(1)-C(12)-C(13B)	-112.7(7)	C(10)-C(11)-N(2)-H(1N)#1	164.2(7)

N(2)-C(1)-C(12)-C(13B)	128.7(7)	N(1)-C(1)-N(2)-C(11)	108.7(2)
C(8)-C(1)-C(12)-C(13B)	-1.0(7)	C(12)-C(1)-N(2)-C(11)	-130.0(2)
N(1)-C(1)-C(12)-C(13C)	-62.5(9)	C(8)-C(1)-N(2)-C(11)	-7.3(2)
N(2)-C(1)-C(12)-C(13C)	178.9(9)	N(1)-C(1)-N(2)-H(1N)#1	-55.8(5)
C(8)-C(1)-C(12)-C(13C)	49.2(9)	C(12)-C(1)-N(2)-H(1N)#1	65.6(6)
C(1)-C(12)-C(13A)-C(14)	-37.4(6)	C(8)-C(1)-N(2)-H(1N)#1	-171.7(5)
C(1)-C(12)-C(13B)-C(14)	20.7(12)	C(13C)-C(12)-C(13B)-C(14)	-73(2)
C(3)-C(2)-N(1)-C(1)	171.8(2)	C(13A)-C(12)-C(13C)-C(14)	37(4)
C(7)-C(2)-N(1)-C(1)	-8.5(2)	C(13B)-C(12)-C(13A)-C(14)	60.5(11)
N(2)-C(1)-N(1)-C(2)	-110.2(2)	C(13C)-C(12)-C(13A)-C(14)	-130(6)
C(12)-C(1)-N(1)-C(2)	129.1(2)	C(13A)-C(12)-C(13B)-C(14)	-69.2(12)
C(8)-C(1)-N(1)-C(2)	15.5(2)		

Tabelle 4: Atomkoordinaten [$\cdot 10^4$] und gemittelte Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \cdot 10^3$]

	x	y	z	U (eq)
C(1)	1552(2)	9691(2)	7915(2)	47(1)
C(2)	438(2)	8036(2)	7665(2)	41(1)
C(3)	-475(2)	7178(2)	7927(2)	50(1)
C(4)	29(2)	5987(2)	6981(2)	56(1)
C(5)	1394(3)	5635(2)	5820(2)	60(1)
C(6)	2295(2)	6505(2)	5564(2)	54(1)
C(7)	1809(2)	7709(2)	6482(2)	42(1)
C(8)	2470(2)	8892(2)	6447(2)	47(1)
C(9)	4417(2)	8121(3)	6093(2)	59(1)
C(10)	5017(2)	7085(3)	7173(2)	57(1)
C(11)	4047(2)	7983(2)	8540(2)	43(1)
C(12)	844(4)	11484(3)	7788(3)	78(1)
C(13A)	438(10)	11680(12)	6507(12)	60(2)
C(13B)	1402(23)	11653(19)	6262(17)	106(5)
C(13C)	-156(23)	11797(41)	6691(34)	73(5)
C(14)	1769(3)	10302(3)	5578(3)	70(1)
C(15)	4903(2)	7450(2)	9589(2)	45(1)
C(16)	4383(3)	8490(3)	10671(2)	63(1)
C(17)	5159(3)	7971(4)	11663(2)	83(1)
C(18)	6439(3)	6434(3)	11578(3)	79(1)
C(19)	6972(3)	5396(3)	10514(2)	70(1)
C(20)	6217(2)	5897(2)	9521(2)	57(1)
N(1)	182(2)	9255(2)	8444(2)	60(1)
N(2)	2537(2)	9171(2)	8857(1)	45(1)
H(3)	-1448(26)	7370(22)	8781(20)	67(6)
H(4)	-605(26)	5329(24)	7149(20)	75(6)
H(5)	1752(24)	4743(24)	5163(19)	69(6)
H(6)	3257(25)	6274(21)	4732(19)	63(5)
H(9A)	5021(25)	7446(24)	5197(21)	72(6)
H(9B)	4729(25)	9022(24)	5992(18)	65(6)
H(10A)	6249(30)	6691(24)	6953(20)	79(6)
H(10B)	4872(26)	6093(26)	7204(20)	75(6)
H(12A)	-86(37)	12129(34)	8599(30)	120(10)
H(12B)	1686(38)	11784(32)	7709(27)	111(9)
H(13A)	-675(10)	11740(12)	6679(12)	72
H(13B)	405(10)	12660(12)	6125(12)	72
H(13C)	489(23)	12581(19)	6042(17)	127
H(13D)	2410(23)	11811(19)	5993(17)	127
H(13E)	-526(23)	12861(41)	6366(34)	87
H(13F)	-1088(23)	11527(41)	6986(34)	87
H(14A)	1412(30)	10036(26)	4902(23)	87(7)
H(14B)	2781(40)	10453(34)	4950(30)	127(10)
H(16)	3504(24)	9625(22)	10693(17)	56(5)
H(17)	4729(33)	8779(31)	12373(26)	104(8)
H(18)	6960(33)	6053(29)	12310(26)	104(8)
H(19)	7883(31)	4251(29)	10470(23)	93(7)
H(20)	6589(26)	5110(24)	8775(21)	75(6)
H(1N)	-646(26)	9670(22)	9245(20)	61(6)

Tabelle 5: Temperaturfaktoren

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	38(1)	48(1)	59(1)	-2(1)	-22(1)	-19(1)
C(2)	33(1)	44(1)	45(1)	-3(1)	-15(1)	-14(1)
C(3)	40(1)	54(1)	57(1)	2(1)	-15(1)	-24(1)
C(4)	49(1)	49(1)	78(1)	2(1)	-26(1)	-24(1)
C(5)	59(1)	56(1)	69(1)	-13(1)	-24(1)	-24(1)
C(6)	48(1)	69(1)	43(1)	-7(1)	-12(1)	-26(1)
C(7)	37(1)	50(1)	39(1)	1(1)	-14(1)	-19(1)
C(8)	44(1)	58(1)	48(1)	9(1)	-19(1)	-29(1)
C(9)	47(1)	88(2)	47(1)	3(1)	-13(1)	-38(1)
C(10)	34(1)	76(1)	50(1)	-8(1)	-10(1)	-18(1)
C(11)	34(1)	51(1)	47(1)	2(1)	-11(1)	-23(1)
C(12)	87(2)	50(1)	114(2)	5(1)	-65(2)	-25(1)
C(13A)	45(7)	47(4)	112(7)	18(4)	-59(7)	-22(6)
C(13B)	142(16)	72(8)	123(11)	35(7)	-57(13)	-62(11)
C(13C)	37(10)	78(8)	122(11)	22(7)	-55(10)	-25(9)
C(14)	82(2)	83(2)	76(2)	32(1)	-45(1)	-55(1)
C(15)	36(1)	57(1)	47(1)	4(1)	-12(1)	-25(1)
C(16)	52(1)	74(1)	64(1)	-3(1)	-26(1)	-23(1)
C(17)	76(2)	112(2)	66(2)	-9(1)	-33(1)	-39(2)
C(18)	71(2)	106(2)	75(2)	30(2)	-45(1)	-44(2)
C(19)	64(1)	74(2)	84(2)	26(1)	-40(1)	-34(1)
C(20)	47(1)	59(1)	66(1)	11(1)	-22(1)	-26(1)
N(1)	36(1)	75(1)	65(1)	-29(1)	0(1)	-29(1)
N(2)	38(1)	49(1)	51(1)	-1(1)	-16(1)	-21(1)

Thorsten Hofmann
Kreuzstr. 13
63075 Offenbach am Main

Offenbach am Main, 28.08.2001

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Thorsten Hofmann

Offenbach am Main, 28.08.2001

Kreuzstr. 13

63075 Offenbach am Main

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHES

Thorsten Hofmann
Geboren am 15. Mai 1970 in Offenbach am Main
Deutsche Staatsangehörigkeit, ledig

SCHULBILDUNG

1976-1980	Grundschule in Offenbach am Main
1980-1989	Albert-Schweitzer-Gymnasium in Offenbach am Main
Mai 1989	Abitur

WEHRDIENST

1989-1991	Zivildienst
-----------	-------------

HOCHSCHULBILDUNG

1991-1997	Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt
April 1997	Abschluss als Dipl.-Ing. (Chemie) Thema der Diplomarbeit: „Synthese mehrkerniger Heterocyclen über die Lithiierung von 5-Ethoxy-1,2,3-triazin“
Seit Mai 1997	Anfertigung der Dissertation in Organischer Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Neunhoeffer

ASSISTENTENTÄTIGKEIT

Seit Mai 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in den Org.-Chemischen Praktika für das Höhere- und Gewerbliche Lehramt.
---------------	---

Offenbach am Main, 28.08.2001